JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 110.

LEIPZIG, 1925.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

zu Band 110.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(Mai 1925.)

Seite

K. Brand und Wilhelm Mühl: Über 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 und 9,12-Diaryl-diphensuccindane. (IX. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe) . 1

K. Brand und Willi Krey: Über farbige Phenoläther der Diphensuccindenreihe. (X. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe) 10

K. Brand, Heinz Ludwig und Ludwig Wilhelm Berlin: Farbige Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindenreihe. Über einen unregelmäßigen Verlauf der Grignardschen Reaktion. (XI. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe) 26

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Hans Werner: Ein einfacher Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel 37

E. Müller und C. Gottfried: Zersetzung des Diazoessigsäureäthylesters mittels Kupferacetylen 40

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und H. Thomas: α,β-Diphenyl-μ(m)-nitrophenylglyoxalin; α,β(p)-Dinitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin und einige Derivate derselben 42

J. Tröger und E. Dunker: Berichtigung 64

Drittes und viertes Heft.

(Juni 1925.)

Seite

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und O. Philippson: Beitrag zur Kenntnis des 2,4,5-Triphenyloxazols oder Benzilams . . . 65

J. Tröger und J. Danehl: Über die Kondensationsprodukte des m- und o-Nitrobenzaldehyds mit o-Methoxychinaldin 86

A. Kötz und Wi. Hoffmann: Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-ketone 101

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Androsins 123

F. Mauthner: Die Synthese der Metadioxyzimtsäure . 125

Fünftes bis neuntes Heft.

(Juli 1925.)

Hans Stobbe, Annemarie Hensel und Walter Simon: Die Photodimeren der Cinnamalmalon- und der Cinnamalessigsäure, des Cinnamal-acetylacetons und des Cinnamalacetons 129

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers: Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe (3.—5. Mitteilung) 153

K. v. Auwers und F. Niemeyer: III. Über das 3,5-Methyl-chlor-pyrazol und seine Alkylderivate . . . 153

K. v. Auwers und H. Mauss: IV. Über Alkylderivate des 3-Phenyl-pyrazolons-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols, sowie über Acylderivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazols . . . 204

K. v. Auwers und W. Daniel: V. Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen 235

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.

Karl Heinrich Slotta: Über die Oxydation der Harnsäureglykole 264

Seite

H. v. Soden: Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle). II. 273

Hanns John und Viktor Fischl: Apparatives aus dem Laboratorium 279

Gustav Heller und Rudolph Fuchs: Neue Isomerien in der Isatinreihe 283

Zehntes bis zwölftes Heft.

(September 1925.)

Mitteilung aus dem org.-chemischen Laboratorium des R. Politecnico Torino.

Michele Giua und Rodolfo Petronio: Über die Konstitution des Benzols und die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne 289

Hans Th. Bucherer und Fritz Stickel: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 11. Mitteilung: Über die Einwirkung des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe 309

Wilhelm Steinkopf: Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols. (Experimentell mitbearbeitet von Erich Zemisch, Hildegard Winkler und Gerhard Pohl) 354

Berichtigungen 359

Autorenregister 360

Sachregister 362

Formelregister 376

EMICAL
BRARY

1925. No. 1/2.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 110.

ERSTES UND ZWEITES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung

Inhalt.

Seite

K. Brand und Wilhelm Mühl: Über 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 und 9,12-Diaryl-diphensuccindane. (IX. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.) 1

K. Brand und Willi Kroy: Über farbige Phenoläther der Diphensuccindenreihe. (X. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.) 10

K. Brand, Heinz Ludwig und Ludwig Wilhelm Berlin: Farbige Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindenreihe. Über einen unregelmäßigen Verlauf der Grignardschen Reaktion. (XI. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.) 26

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

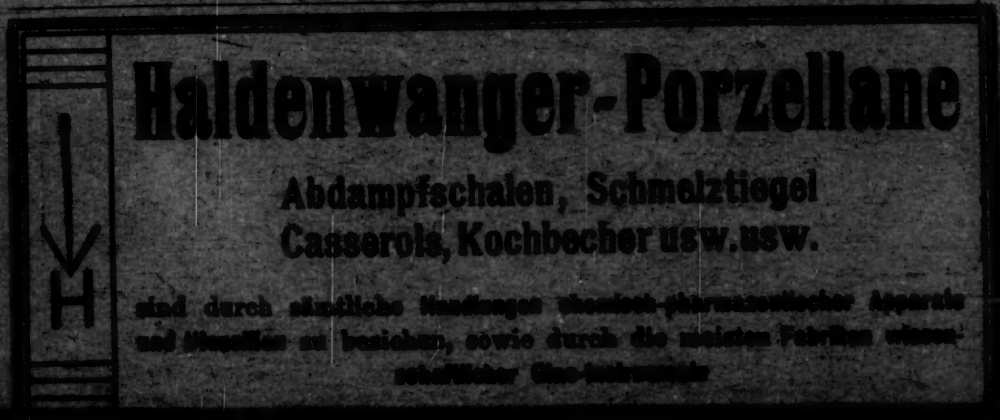
Hans Schmalfuß und Hans Werner: Ein einfacher Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel 37

E. Müller und C. Gottfried: Zersetzung des Diazoessigsäureäthylesters mittels Kupferacetylen 40

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und H. Thomas: α,β-Diphenyl-μ(m)-nitrophenylglyoxalin; α,β(p)-Dinitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin und einige Derivate derselben 42

J. Tröger und E. Dunker: Berichtigung 64



Über 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 und 9,12-Diaryl-diphensuccindane.

Von

K. Brand und **Wilhelm Mühl.**

(IX. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

Zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution in der Diphensuccindenreihe wurde die Darstellung der 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 und 9,12-Diaryl-diphensuccindane nötig, die durch Reduktion der entsprechenden 9,12-Diaryl-diphensuccindadiene-9,11 gelang.

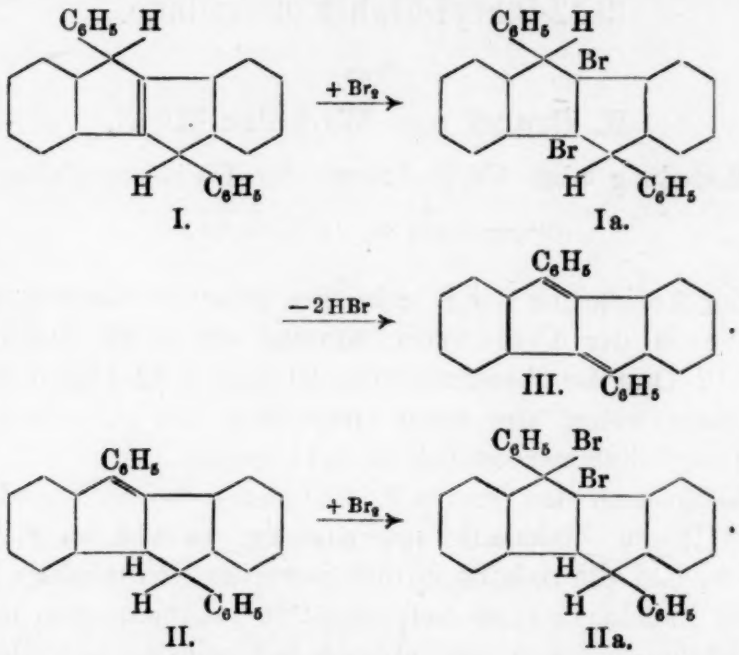
Kocht man das braune 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 (III) mit Zinkstaub und Eisessig, so löst es sich allmählich, und die nahezu farblos gewordene Flüssigkeit liefert farblose Nädelchen eines bei 285—286° schmelzenden Kohlenwasserstoffs. Dieser nimmt unter dem Einflusse von Palladiumtierkohle nur ein Mol Wasserstoff auf, enthält also nur eine Doppelbindung: er ist also entweder 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I) oder aber 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-9 (II). Wir halten ihn für den Kohlenwasserstoff I, und zwar aus folgenden Gründen:

1. K. Brand und K. O. Müller[1]) haben bei der Reduktion von 9,12-Dichlor-diphensuccindadien-9,11 mit Zinkstaub und Eisessig nicht das Diphensuccinden-9, sondern das Diphensuccinden-10, dessen Struktur feststeht, erhalten. Wie hier, so dürfte auch bei der unter den gleichen Bedingungen vorgenommenen Reduktion des 9,12-Diphenyl-diphensuccindadiens-9,11 (III) die Anlagerung des Wasserstoffs in 1,4-Stellung erfolgt sein.

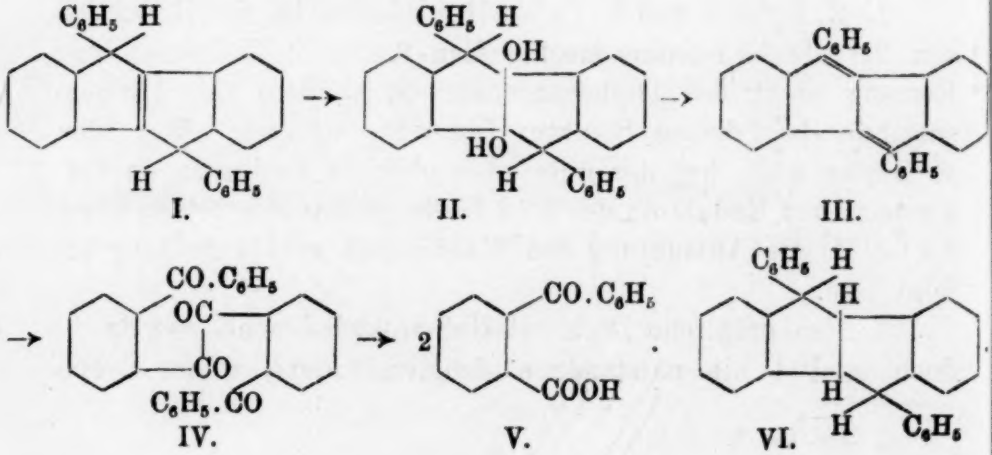
2. Das erhaltene Diphenyl-diphensuccinden addiert Brom; doch spaltet die entstandene Bromverbindung sofort Brom-

[1]) Ber. 55, 601 (1922).

wasserstoff ab unter Bildung des braunen 9,12-Diphenyl-diphensuccindadiens-9,11 (III). Hierzu scheint uns das aus 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I) entstehende Dibromid (Ia) aber besser befähigt zu sein als das Dibromid (IIa), welches aus dem 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-9 (II) entstehen würde:



3. Diphenyl-diphensuccinden wird bei der Oxydation mit Chromsäure, je nach deren Menge, in o,o'-Dibenzoyl-benzil (IV) oder aber in o-Benzoyl-benzoesäure (V) aufgespalten. Auch hierfür gibt die Formel I eine befriedigendere und einfachere Erklärung als Formel II:



Dem 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 gleich verhalten sich 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 und 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11; sie gehen beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub in die entsprechenden 9,12-Ditolyl-diphensuccindene-10 (analog I) über, welche unter dem Einflusse von Palladiumtierkohle ein Mol Wasserstoff addieren. Von Brom werden beide Ditolyl-diphensuccindene in die entsprechenden Ditolyl-diphensuccindadiene zurückverwandelt (analog III).

Bei der Reduktion von 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 mit Natrium in siedendem Amylalkohol wurden zwei Kohlenwasserstoffe vom Schmp. 207—208° und von 166—167° erhalten, die weder Wasserstoff noch Brom addieren, also gesättigt sind. Da beide auch dieselben Analysenwerte und gleiche Absorptionsspektren zeigen, dürfen sie wohl als stereoisomere 9,12-Diphenyl-diphensuccindane (VI) angesehen werden. Das Auftreten von stereoisomeren 9,12-Diaryl-diphensuccindanen bei der Reduktion von 9,12-Diaryl-diphensuccindadienen-9,11 ist bedingt durch die hierbei entstehenden vier asymmetrischen Kohlenstoffatome.[1]) Der bei 207—208° schmelzende Kohlenwasserstoff bildet sich auch bei der katalytischen Reduktion von 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 (III) und 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I).

Aus 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (analog III) wurden mit Natrium und Amylalkohol ebenfalls zwei isomere Kohlenwasserstoffe (analog VI) vom Schmp. 188—189° und 145—146° gewonnen; der hochschmelzende entstand auch bei der katalytischen Reduktion von 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 und von 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 (analog I).

Dagegen lieferte 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 sowohl beim Behandeln mit Natrium und siedendem Amylalkohol als auch bei der katalytischen Reduktion nur ein krystallisierbares 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan (analog VI), welches auch bei der katalytischen Reduktion von 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 (analog I) entstand.

[1]) Die 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 enthalten ebenfalls zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, doch konnten bei ihnen Stereoisomere noch nicht beobachtet werden. Auf die Stereochemie von Verbindungen der Diphensuccindenreihe soll später näher eingegangen werden.

Versuchsteil.

9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I).

Die siedende Mischung von 1 g fein pulverisiertem Diphenyl-diphensuccindadien (III) und 150 ccm Eisessig wurde nach und nach mit Zinkstaub versetzt, bis die gesamte Menge des braunen Kohlenwasserstoffs in Lösung gegangen war und die anfangs braune Flüssigkeit schwach gelbe Farbe angenommen hatte. Das aus der heißen, filtrierten Lösung beim Erkalten ausgeschiedene Krystallgemisch von Zinkacetat und Diphenyl-diphensuccinden wurde abgesaugt, auf der Nutsche mit Wasser vom Zinkacetat befreit, und der Kohlenwasserstoff aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nädelchen schmolzen bei 285—286°. Aus der abgesaugten Reduktionsflüssigkeit ließ sich mit Wasser nur noch eine geringe Menge Diphenyl-diphensuccinden fällen. 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 löst sich in der Kälte schwer in Eisessig und Essigester, mäßig in der Hitze, leichter wird es von Chloroform und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs in Chloroform fluorescieren stark.

0,0980 g gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0494 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{20}$:		Gefunden:
C	94,4	94,5 %
H	5,6	5,6 „ .

Wurde die kalte Lösung von 1 g 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von 0,45 g Brom in Schwefelkohlenstoff (1 Mol Brom auf 1 Mol Diphenyl-diphensuccinden) übergossen, so trat sofort lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein, die nach 1—2 Tagen beendet war. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb eine braune Masse zurück. Sie wurde mit kochendem Äther von unverändertem Diphenyl-diphensuccinden, das in Äther leichter löslich ist als Diphenyl-diphensuccindadien, befreit und mehrmals aus heißem Essigester umkrystallisiert. Die so erhaltenen braunen Nädelchen waren bromfrei (Kupferoxydprobe) und zeigten die Eigenschaften und den von Brand[1]) angegebenen Schmp. 259° des 9,12-Diphenyl-diphensuccindadiens-9,11. Eine

[1]) Ber. 45, 3071 (1912).

Mischprobe mit Diphenyl-diphensuccindadien schmolz ebenfalls bei 259°.

Eine Lösung von 0,25 g 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 in 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser nahm in der Wärme in Gegenwart von Palladiumtierkohle in etwa 2 Tagen 15 ccm Wasserstoff, d. i. die einem Mol entsprechende Menge, auf. Die filtrierte, im Vakuum eingedampfte Flüssigkeit schied beim Abkühlen farblose Nädelchen ab, die sich als 9,12-Diphenyl-diphensuccindan vom Schmp. 207—208° erwiesen. Eine Mischprobe mit Diphenyl-diphensuccindan (vgl. u.) schmolz ebenfalls bei 207—208°.

Oxydation des 9,12-Diphenyl-diphensuccindens-10.

Die Lösung von 0,85 g Diphenyl-diphensuccinden in Eisessig wurde mit einer 12 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure, gelöst in wenig Eisessig, versetzt und längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Der Überschuß an Chromsäure wurde mit Bisulfitlauge beseitigt, der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Salzsäure versetzt. Er schied beim Erkalten farblose Krystalle aus, die abgesaugt, in Soda gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung nochmals mit Salzsäure gefällt wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt der o-Benzoyl-benzoesäure 127° (wasserfrei) und gaben mit konzentrierter Schwefelsäure Anthrachinon. Die Ausbeute an Benzoyl-benzoesäure betrug 67%.

Wurde Diphenyl-diphensuccinden in Eisessig nur mit der 6 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure kurze Zeit gekocht, der Überschuß an Chromsäure wieder mit Bisulfitlauge entfernt und der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert, so krystallisierte aus dem Rückstand beim Erkalten ein Gemisch von o-Benzoyl-benzoesäure und o,o'-Dibenzoyl-benzil aus. Nachdem erstere mit Sodalösung entfernt worden war, wurde letzteres aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den von Brand und Ludwig[1]) angegebenen Schmp. 188°.

---

[1]) Ber. 53, 809 (1920).

9,12-Diphenyl-diphensuccindan (VI).

Die siedende Lösung von 2 g 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 in 250 ccm Amylalkohol wurde mit Natrium in kleinen Stückchen bis zur Entfärbung der braunen Flüssigkeit versetzt. Die anfangs ohne äußere Wärmezufuhr verlaufende Reaktion mußte gegen Schluß durch Erwärmen unterstützt werden. Die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf vom Amylalkohol befreit und der im Kolben verbleibende feste, gelbliche Rückstand der fraktionierten Krystallisation aus Essigester unterworfen. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden farblose Nädelchen vom Schmp. 207 bis 208° und weiterhin farblose Nädelchen vom Schmp. 166—167° erhalten. Bei einem Versuche wurden auch, aber in ganz geringer Menge, farblose Säulchen vom Schmp. 179° gewonnen, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte. Die bei 207—208° und bei 166—167° schmelzenden Kohlenwasserstoffe lösen sich in Eisessig, Essigester und Chloroform in mäßiger Menge, schwer werden sie von Alkohol aufgenommen. Sie reagieren nicht mit Brom und besitzen gleiche Absorptionsspektren. Die Lösungen beider Kohlenwasserstoffe in Chloroform zeigen starke Fluorescenz.

Diphenyl-diphensuccindan, Schmp. 207—208°.

0,1034 g gaben 0,3555 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{22}$:		Gefunden:
C	93,9	93,8 %
H	6,1	6,2 „ .

Diphenyl-diphensuccindan, Schmp. 166—167°.

0,1058 g gaben 0,3640 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{22}$:		Gefunden:
C	93,9	93,85 %
H	6,1	6,2 „ .

Die erwärmte Aufschlämmung von 0,25 g 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 in 90 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser nahm bei wiederholtem Zusatz von Palladiumtierkohle die für 2 Mol berechnete Menge Wasserstoff auf (35 ccm) und wurde nach mehrtägigem Schütteln farblos. Das vom Katalysator getrennte Filtrat setzte nach dem Eindampfen im Vakuum farblose Nädelchen vom Schmp. 207—208° ab, die sich als identisch

mit dem oben beschriebenen Diphenyl-diphensuccindan erwiesen (Mischprobe).

9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10.

Die Reduktion des 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadiens-9,11 wurde in der oben beim Diphenyl-diphensuccinden beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt, dauerte aber nicht wie dort 3—4 Stunden, sondern ebenso viele Tage. Das Reduktionsprodukt, das nach dem Einengen der vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung ausfiel, krystallisierte aus heißem Eisessig in farblosen Nädelchen vom Schmp. 200°.

0,1200 g gaben 0,4114 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{24}$:		Gefunden:
C	93,8	93,6 %
H	6,2	6,4 „ .

9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 löst sich in Eisessig, Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff etwas leichter als Diphenyl-diphensuccinden.

In der oben angegebenen Weise mit Brom behandelt, lieferte Ditolyl-diphensuccinden das braune, bei 271° schmelzende (bromfreie) 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11[1]) (Mischprobe: Schmp. 271°).

0,25 g Ditolyl-diphensuccinden nahmen in einer Lösung von 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser in der Kälte innerhalb von 2 Tagen 16 ccm Wasserstoff, also etwa 1 Mol, unter dem Einfluß von Palladiumtierkohle auf; aus der Lösung wurde in üblicher Weise das aus Eisessig in farblosen Nädelchen krystallisierende, bei 188—189° schmelzende 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan, welches weiter unten beschrieben ist, erhalten (Mischprobe: Schmp. 188—189°).

9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan.

2 g 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 wurden in 200 ccm Amylalkohol gelöst und in der beim Diphenyl-diphensuccindan beschriebenen Weise mit Natrium reduziert. Das erhaltene rohe Reduktionsprodukt wurde fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte zunächst drei Fraktionen:

[1]) K. Brand, Ber. 45, 3077 (1912).

I. Schmp. 188—189°, II. 165° und III. 145—146°. Die mittlere Fraktion gab aus Eisessig Krystalle der bei 188—189° schmelzenden Verbindung und gelbe, ineinander gewachsene Säulchen vom Schmp. 205—206°. Die Menge letzterer reichte aber nicht zur Analyse aus.

Die beiden bei 188—189° und bei 145—146° schmelzenden isomeren 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindane zeigten durchaus gesättigtes Verhalten und eine ähnliche Löslichkeit wie die Diphenyl-diphensuccindane.

Ditolyl-diphensuccindan, Schmp. 188—189°.

0,1000 g gaben 0,3415 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{28}$:		Gefunden:
C	93,3	93,2 %
H	6,7	6,9 „ .

Ditolyl-diphensuccindan, Schmp. 145—146°.

0,1012 g gaben 0,3458 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{28}$:		Gefunden:
C	93,3	93,2 %
H	6,7	6,9 „ .

Das bei 188—189° schmelzende 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan wurde auch erhalten bei der Reduktion von 0,25 g 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11, aufgeschlämmt in 130 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser, mit Wasserstoff bei Gegenwart von 0,3 g Palladiumtierkohle in der Wärme.

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10.

Die Reduktion von 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 mit Zinkstaub ging verhältnismäßig rasch von statten. 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 krystallisiert in farblosen Nädelchen vom Schmp. 179—180°, die sich in Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen.

13,231 mg gaben 45,324 mg CO_2 und 7,305 mg H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{24}$:		Gefunden:
C	93,75	93,5 %
H	6,25	6,2 „ .

Beim Behandeln mit Brom lieferte der Kohlenwasserstoff das bei 184° schmelzende 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 [1])

[1]) K. Brand, H. Ludwig, L. W. Berlin, dies. Journ. [2] 110, 33 (1925).

(Mischprobe: Schmp. 184°), das allerdings noch geringe Spuren von Brom enthielt, die durch Umkrystallisieren der nur in geringer Menge zur Verfügung stehenden Verbindung nicht zu entfernen waren (CuO-Probe).

0,25 g Ditolyl-diphensuccinden nahmen, in 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser 2 Tage lang mit Wasserstoff und Palladiumtierkohle geschüttelt, 15 ccm Wasserstoff (= 1 Mol) auf und lieferten das aus Eisessig in kleinen Krystallen krystallisierende 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan vom Schmp. 150° (Mischprobe: Schmp. 150°).

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan.

Die Reduktion wurde mit Amylalkohol und Natrium in der beim Diphenyl-diphensuccindan beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem Abblasen des Amylalkohols mit Wasserdampf schwamm auf dem wäßrigen Kolbeninhalt ein gelbliches, zu einer lackartigen Masse erstarrendes Öl, das sich zunächst allen Krystallisationsversuchen widersetzte. Schließlich wurde es beim Anreiben mit Alkohol krystallin und aus Petroläther in farblosen Kryställchen vom Schmp. 150° erhalten. 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan löst sich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Äther und Petroläther.

11,06 mg gaben 37,7 mg CO_2 und 6,698 mg H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{26}$:		Gefunden:
C	93,3	93 %
H	6,7	6,8 „ .

Dasselbe 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan vom Schmp. 150° wurde auch bei der katalytischen Reduktion von 0,25 g 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 in einer Lösung von 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser erhalten. Die Wasserstoffaufnahme betrug 31 ccm, entsprechend 2 Mol.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

Über farbige Phenoläther der Diphensuccindenreihe.

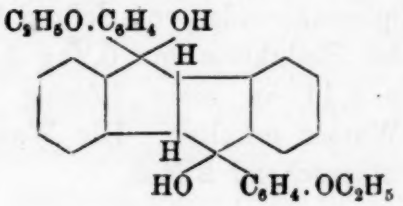
Von

K. Brand und **Willi Krey.**

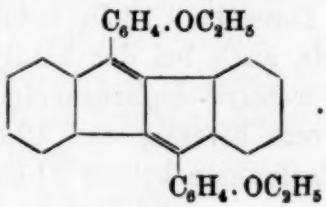
(X. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

o- und p-Phenetylmagnesiumbromid treten mit Diphensuccindandion-9,12 zum 9,12-Di-[o-phenetyl]- und 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindandiol-9,12 (I) zusammen. Die Diole verlieren außerordentlich leicht 2 Mol Wasser — schon unter dem Einfluß von Essigsäure und säurehaltiger Luft, sowie beim Erhitzen — und gehen in das rotstichig braune 9,12-Di-[o-phenetyl]- und das tiefbraune 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (II) über. Beide Phenoläther geben orangebraune Lösungen, deren Absorptionsspektren denen der entsprechenden Anisylverbindungen ganz ähnlich sind.[1]) Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure geben die Phenoläther wasserlösliche Verbindungen, wohl Sulfosäuren, welche Wolle orange anfärben.



I.



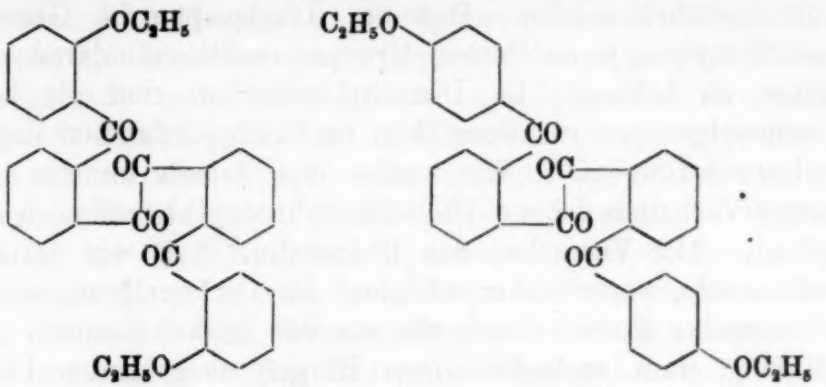
II.

Unter dem Einflusse von starken Oxydationsmitteln, Chromsäure und Kaliumpermanganat, nehmen beide Diphenetyldiphensuccindadiene 4 Atome Sauerstoff auf, die Indenringe

---

[1]) K. Brand u. F. W. Hoffmann, Ber. 53, 815 (1920); W. Heedt, Inaug.-Diss., Gießen 1924; W. Krey, Inaug.-Diss., Gießen 1924.

werden gesprengt, und es entstehen o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil (III) und o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (IV):



III. IV.

Die Farbe dieser beiden Benzile unterscheidet sich nur wenig von der des gewöhnlichen Benzils, sie ist vielleicht etwas satter gelb. Wie die o,o'-Di-[anisoyl]-benzile[1]), so halten auch die o,o'-Di-[phenetoyl]-benzile hartnäckig Spuren von Chrom zurück, deren restlose Entfernung selbst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur unvollkommen gelang. o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil zeichnet sich durch ganz besonders geringe Löslichkeit aus.

Während sich o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (IV) in Eisessiglösung mit o-Phenylendiamin zu dem vollständig farblosen Chinoxalinabkömmling (V) vereinigt, konnte aus o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil bisher auch in Pyridin- und Chinolinlösung ein Chinoxalinderivat nicht erhalten werden, sogar nicht unter Mitwirkung von Chlorzink. Dies ist um so auffallender, als Brand und Hoffmann[2]) das o,o'-Di-[o-methoxybenzoyl]-benzil mit o-Phenylendiamin zu einem Chinoxalinabkömmlinge vereinigen konnten. Man könnte geneigt sein, als Ursache für das Ausbleiben der Chinoxalinreaktion für das o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzil (III) eine superoxydartige Konstitution anzunehmen[3]); dagegen spricht aber die gelbe Farbe des Benzils. Demnach

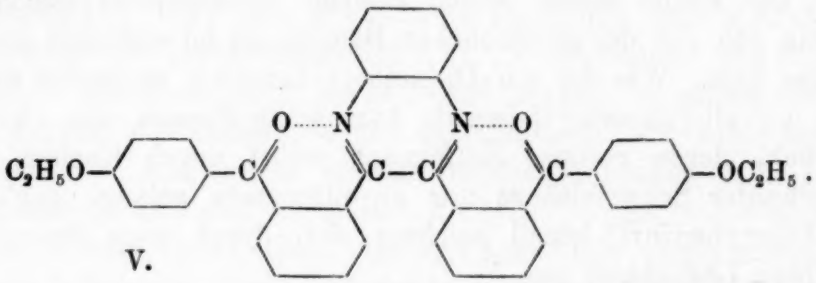
---

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 10.

[2]) Ber. 53, 815 (1920).

[3]) A. Schönberg u. O. Kraemer, Ber. 55, 1174 (1922); A. Schönberg u. W. Malchow, Ber. 55, 3746 (1922); ders. u. W. Bleyberg, Ber. 55, 3753 (1922).

muß wohl das Versagen der Chinoxalinreaktion auf die beiden o-ständigen Äthoxygruppen des o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzils zurückgeführt werden. Daß die Äthylgruppe im Gegensatz zur Methylgruppe auf Carbonylgruppen reaktionshindernd wirken kann, ist bekannt; im Dimethyl-indandion sind die beiden Carbonylgruppen reaktionsfähig, im Diäthyl-indandion dagegen nahezu indifferent.[1]) Wir werden dem Grunde für das eigenartige Verhalten des o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil noch nachgehen. Alle Versuche, das Chinoxalin (V) in ein Oxim zu verwandeln, waren bisher erfolglos. Die Carbonylgruppen dieses Chinoxalins dürften durch die von den Stickstoffatomen (unter Bildung eines sechsgliederigen Ringes) ausgehenden Partialvalenzen die Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin eingebüßt haben:



V.

Die Oxydation von 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 zur o-Benzoyl-benzoesäure gelingt mit der entsprechenden Menge Chromsäure ohne Schwierigkeiten in einem Zuge[2]), nicht so bei den beiden 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadienen (II). Selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Oxydationsmitteln macht die Reaktion bei den o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzilen Halt. Nur in einem Falle konnte bei der Oxydation von o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (IV) mit Calciumpermanganat in Pyridinlösung[3]) eine Säure in Spuren erhalten werden, die wahrscheinlich o-Phthalsäure war. Die 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadiene ähneln also in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel den von Brand und Hoffmann[4]) be-

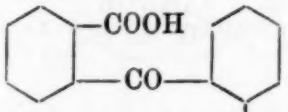
---

[1]) Ber. 48, 815 (1915).

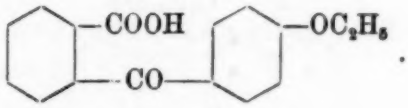
[2]) K. Brand u. H. Ludwig, Ber. 53, 809 (1920); K. Brand, Ber. 45, 3071 (1912).

[3]) Brand u. Matsui, Ber. 46, 2947 (1913); Brand, Ber. 54, 2020 (1921). [4]) Vgl. oben.

schriebenen 9,12-Di-[anisyl]-diphensuccindadienen, doch scheinen erstere noch beständiger zu sein als letztere. Ebenso widersetzen sich die beiden o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile (III und IV) der weiteren Oxydation durch Chromsäure und durch Kaliumpermanganat. Beim Behandeln von o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (IV) mit Salpetersäure in Gegenwart von Vanadinpentoxyd[1]) konnte eine Säure, wahrscheinlich o-Phthalsäure, in Spuren erhalten werden. Gebrochen wurde aber der Widerstand der o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile gegen die Sprengung ihrer Carbonylgruppenkette durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.[2]) Von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Alkali werden die beiden Benzile in die o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (VI) und die schon bekannte o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (VII)[3]) verwandelt:



VI.



VII.

Ihre Beständigkeit gegen Oxydationsmittel scheinen die beiden o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile und auch die o,o'-Di-[methoxybenzoyl]-benzile ebenfalls den Äthoxy- bzw. Methoxygruppen zu verdanken. Wir hoffen, durch weitere Untersuchungen feststellen zu können, durch welch' eigenartige Valenzverteilung innerhalb des Benzilmoleküls diese Beständigkeit bedingt wird, vielleicht gibt hierüber schon die optische Untersuchung der von uns entdeckten o,o'-Di[aryloyl]-benzile Auskunft, über die wir bald zu berichten hoffen.

Brand und Mühl[4]) konnten 9,12-Di-[phenyl]-diphensuccindadien-9,11 mit Zinkstaub und Eisessig zum 9,12-Di-[phenyl]-diphensuccinden-10, mit Natrium und Amylalkohol zu 9,12-Di-[phenyl]-diphensuccindanen reduzieren. Bei den 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadienen-9,11 und 9,12-Di-[anisyl]-diphen-

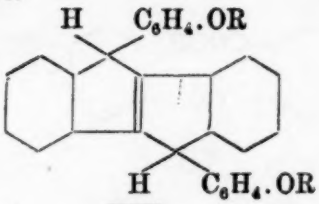
[1]) A. Naumann, Moeser u. Lindenbaum, dies. Journ. [2] 75, 146 (1907).

[2]) Holleman, Ber. 23, 170 (1904); Weitz u. Scheffer, Ber. 54, 2332 (1921).

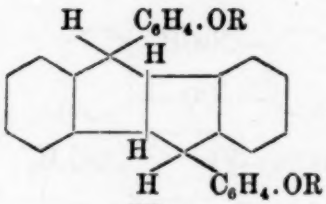
[3]) R. Meyer u. O. Spengler, Ber. 36, 2967 (1903).

[4]) Dies. Journ. [2] 110, 1 (1925).

succindadienen-9,11 versagten Zinkstaub und Eisessig fast vollständig. Doch konnten wir die Reduktion dieser braunen Phenoläther mit aktiviertem Aluminium in wasserhaltigem Äther[1]) und auch mit Natrium und Amylalkohol durchführen, wenn die Ausbeute an Reduktionsprodukten auch äußerst gering war. Die mit aktiviertem Aluminium in wasserhaltigem Äther erhaltenen Phenoläther sehen wir als 9,12-Di-[phenetyl]- bzw. 9,12-Di-[anisyl]-diphensuccindene-10 der Formel VIII, die mit Natrium und Amylalkohol gewonnenen als 9,12-Di-[phenetyl]- bzw. 9,12-Di-[anisyl]-diphensuccindane der Formel IX an. Für unsere Auffassung können wir experimentelle Belege wegen der schweren Zugänglichkeit der Reduktionsprodukte zurzeit noch nicht bringen, sie gründet sich lediglich auf Analogieschlüsse.



VIII.



IX.

Versuche.

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (Formel I).

Zu einer Lösung von 7,2 g Magnesium, 60 g o-Bromphenetol, das nach Sandmeyer aus reinem o-Phenetidin dargestellt wurde, und 100 ccm Äther wurden nach und nach 23 g Diphensuccindandion-9,12, gelöst in heißem, über Natrium getrockneten Benzol, gegeben. Die braune, noch einige Stunden auf dem Wasserbade gekochte Flüssigkeit schied einen krystallinen Niederschlag ab, den wir bei der Darstellung des Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadiens nicht beobachten konnten. Nach dem Zerlegen der Grignardschen Verbindung mit Wasser und Ammoniumchloridlösung wurde die benzol-ätherische Schicht abgehoben, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und gut mit

[1]) W. Wislicenus, Ber. 24, 3416 (1891); 25, 2448 (1892); H. Wislicenus, dies. Journ. [2] 54, 18 (1896); ders. u. Kaufmann, Ber. 28, 1325 (1895); J. Thiele u. Merck, Ann. Chem. 415, 265, Anm. 2 (1918).

Wasserdampf behandelt. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde erst mit Alkohol ausgekocht und schließlich aus säurefreiem Essigester umkrystallisiert. 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 bildet farblose Krystalle, die sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 170—180° braun färben und die bei 213—215° schmelzen. Es löst sich in Essigester und Benzol, schwer in Alkohol; gegen Säuren ist es außerordentlich empfindlich und bildet damit Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien. Die Ausbeute an Diol betrug 70—90%.

0,1355 g gaben 0,3971 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.
0,1896 g „ 0,5566 g CO_2 „ 0,1126 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{30}O_4$:		Gefunden:	
C	80,3	80,1	80,1 %
H	6,3	6,7	6,7 „ .

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (Formel I).

Das nach Autenrieth und Mühlinghaus[1]) aus Phenetol und Phosphorpentabromid oder aber nach Michaelis[2]) aus Phenetol und Brom dargestellte p-Brom-phenetol war nicht so rein wie das nach Sandmeyer aus p-Phenetidin, welches über bis zum scharfen Schmelzpunkt umkrystallisiertes Phenacetin gereinigt worden war, bereitete. Ob in dem durch unmittelbare Bromierung von Phenetol erhaltenen Brom-phenetol auch o-Brom-phenetol, Di- und Tribrom-phenetole oder Phenylbromäthyläther, $C_6H_5.O.C_2H_4Br$, enthalten waren, mag dahingestellt bleiben (vgl. u.).

p-Brom-phenetol reagiert sehr heftig mit Magnesium, und unter Umständen muß die Reaktion durch Kühlen gemäßigt werden. Die in gleicher Weise wie beim Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol aus p-Phenetylmagnesiumbromid und Diphensuccindandion erhaltene tiefbraune Flüssigkeit wurde 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht unter Chlorcalciumrohrverschluß sich selbst überlassen. Nach dem Zerlegen mit Wasser und Salmiaklösung wurde die abgetrennte

[1]) Ber. 39, 4099 (1906).

[2]) Ber. 27, 258 (1894). Ausbeute und Güte des p-Brom-phenetols waren die gleiche, ob wir die Bromierung des Phenetols mit Phosphorpentabromid oder unmittelbar mit Brom vornahmen.

benzol-ätherische Schicht bis zur Sirupdicke eingedunstet und dann einer gründlichen Wasserdampfdestillation unterworfen. Der gelbe, oft noch klebrige Kolbenrückstand wurde so lange mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, bis er krystallin geworden war und den Geruch nach Phenetol verloren hatte. Aus Essigester oder aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Alkohol schied sich 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindandiol-9,11 als schwach gelbliches, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 208° schmelzendes Krystallpulver ab, das unter dem Miskroskop Säulchen mit scheinbar abgeschrägten Endflächen erkennen ließ. Bisher gelang es uns nicht, die schwach gelbliche Farbe des Diols durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle zu beseitigen. Di-[p-phenetyl]-diphensuccindandiol löst sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und läßt sich aus Essigester gut umkrystallisieren. Schon durch Spuren von Säuren und sauren Dämpfen wird es unter Wasserabspaltung und Bildung von Di-[p-phenetyl] diphensuccindadien braun gefärbt. Die Ausbeute an Diol betrug 80—90%.

0,0978 g gaben 0,2866 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.
0,0869 g „ 0,2551 g CO_2 „ 0,0516 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{30}O_4$:		Gefunden:	
C	80,3	80	80,1 %
H	6,3	6,8	6,6 „ .

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (Formel II).

Die Lösung von reinem Di-[o-phenetyl]-diphensuccindandiol in heißem Essigester wurde unter Zusatz von Ameisensäure oder Eisessig bis zur Annahme einer tiefbraunen Farbe gekocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisierte der größte Teil des entstandenen braunen Phenoläthers in plättchenartigen Krystallen aus; Zusatz von Alkohol zur abgesaugten Mutterlauge erhöhte die Ausbeute an Phenoläther. Das bei 204—205° schmelzende 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Essigester und Benzol, wenig in Eisessig und fast gar nicht in Alkohol. Es sieht in krystallisiertem Zustande rotstichiger braun aus, als die entsprechende p-Verbindung.

0,156 g gaben 0,497 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.
0,0927 g „ 0,2943 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_2$:		Gefunden:	
C	86,9	86,9	86,6 %
H	5,9	6,3	6,2 „ .

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (Formel II).

Eine kalt gesättigte, mit etwa $^1/_{10}$ ihres Volumens an Ameisensäure oder Eisessig versetzte, bis zur Annahme einer tief rotbraunen Farbe gekochte Lösung von reinem 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 in Essigester scheidet beim langsamen Erkalten schöne, rotbraune Nädelchen von 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 ab, die bei 223 bis 224° schmelzen. — Legt man weniger Wert auf gut ausgebildete Krystalle, so kann man die Wasserabspaltung auch in einer Lösung des Di-[phenetyl]-diphensuccindan-diols in einer Mischung von 1 Teil Benzol und 2 Teilen Alkohol mit Eisessig oder Ameisensäure vornehmen. So erhält man den Phenoläther als feines braunes Krystallpulver.

0,1156 g gaben 0,3665 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
0,1580 g „ 0,5013 g CO_2 „ 0,0884 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_2$:		Gefunden:	
C	86,9	86,5	86,6 %
H	5,9	6,2	6,3 „ .

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 löst sich ziemlich leicht in Aceton, leicht in Benzol und in Pyridin, leicht in heißem und schwer in kaltem Tetralin; in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln ist es nur schwer oder mäßig löslich.

Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien ist nur rein, wenn das entsprechende Diol rein war; enthielt dieses harzige oder ölige Nebenprodukte, so ist der daraus gewonnene braune Phenoläther auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht rein zu erhalten. Hatte zur Herstellung des Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diols ein durch unmittelbare Bromierung dargestelltes p-Bromphenetol (vgl. o.) Verwendung gefunden, so wurde ein Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien erhalten, dessen Schmelzpunkt auch nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren un-

scharf blieb und sich auf ein Intervall von 223° bis 235—237° erstreckte.

o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil (Formel III).

Die siedende Aufschlämmung von 2 g Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien in 50—60 ccm Eisessig wurde nach und nach mit einer Lösung von 4 g Chromsäureanhydrid in wenig Eisessig und Wasser versetzt und noch wenige Minuten im Sieden gehalten. Enthielt das nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Reaktionsprodukt noch rotbraune Krystalle, so wurde die Oxydation mit etwas weniger Chromsäureanhydrid wiederholt. Man erhielt so ein o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil, das nach dem Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Alkohol fast völlig rein war, und zwar in einer Ausbeute von nahezu 95%. Aus siedendem Tetralin erhält man das Benzil als gelbes Krystallpulver — unter dem Mikroskop Säulchen —, welches bei 244 bis 245° scharf schmilzt.

0,1092 g gaben 0,3029 g CO_2 und 0,0521 g H_2O.
0,1064 g „ 0,2958 g CO_2 „ 0,0514 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_6$:		Gefunden:	
C	75,9	75,7	75,8 %
H	5,1	5,3	5,4 „ .

Das Benzil[1]) löst sich fast gar nicht in Alkohol, Benzol, Essigester, Amylacetat, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin (Siedep. 115—125°). Von siedendem Tetralin wird es verhältnismäßig leicht aufgenommen und beim Abkühlen fast vollständig wieder abgeschieden. Leicht löst es sich auch in Pyridin. Es ist noch schwerer löslich als das von Brand und Hoffmann (vgl. o.) beschriebene o,o'-Di-[o-methoxybenzoyl]-benzil. Kalte konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Benzil mit brauner Farbe, heiße alkoholische Kalilauge unter Zersetzung auf.

Alle Versuche, das Benzil mit o-Phenylendiamin zu kondensieren, waren bisher vergeblich (vgl. Einleitung).

---

[1]) Die Oxydation von Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien zum o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil kann auch in der Kälte vorgenommen werden (vgl. bei der entsprechenden p-Äthoxyverbindung), dauert dann aber länger.

o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (Formel IV).

2 g in 40 ccm Eisessig aufgeschlämmtes 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadien wurden mit 3 g Chromsäureanhydrid versetzt; nach 6—8 Stunden hatte sich unter Verbrauch des braunen Phenoläthers das Benzil in gelben Plättchen abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Benzol gewaschen. Schneller erhält man das Benzil in der Hitze in der beim o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil angegebenen Weise, und zwar verhältnismäßig rein und in guter Ausbeute.

o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil krystallisiert aus Amylacetat in goldgelben Plättchen vom Schmp. 215—216°, die unter dem Mikroskop rhombische Begrenzung zeigen. In den meisten Lösungsmitteln ist es ebenfalls schwer löslich, doch kann es auch aus Benzol, Eisessig und Essigester umkrystallisiert werden. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe, von alkoholischer Kalilauge unter Zersetzung aufgenommen.

0,0974 g gaben 0,2731 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,1112 g „ 0,3096 g CO_2 „ 0,0556 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_6$:		Gefunden:	
C	75,9	76,5	76 %
H	5,1	6	5,6 „ .

Wurde die Menge der angewandten Chromsäure verdoppelt und die Oxydation bei 50—70° oder bei Siedetemperatur des Eisessigs vorgenommen, so änderte sich das Ergebnis nicht. In vorzüglichster Ausbeute wurde o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil erhalten. Statt der erwarteten o-[Äthoxybenzoyl]-benzoesäure wurde ebenfalls in guter Ausbeute das Benzil erhalten bei der Oxydation von Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien in siedendem Aceton mit einem Überschuß an Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat. Nur beim Behandeln des braunen Phenoläthers mit Calciumpermanganat in kalter Pyridinlösung konnten Spuren einer bei 184—186° schmelzenden, in Blättchen krystallisierenden Säure — wahrscheinlich o-Phthalsäure — isoliert werden.

2,3-Di-[o-(p-äthoxybenzoyl)-phenyl]-chinoxalin (Formel V).

Aus der 2 Stunden lang gekochten Lösung von 2 g o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil und 1 g o-Phenylendiamin in Eisessig schied sich beim Erkalten der größte Teil des gebildeten Chinoxalins ab. Der Rest wurde aus der Mutterlauge durch Wasser gefällt. Das Chinoxalin krystallisierte aus Essigester langsam in weißen, verfilzten Nädelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 227,5° schmolzen und sich in Alkohol schwer, in Essigester und Eisessig aber leicht lösten. Sie enthielten Stickstoff.

0,1122 g gaben 0,3231 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,0939 g „ 0,2711 g CO_2 „ 0,0468 g H_2O.

Berechnet für $C_{38}H_{30}O_4N_2$:		Gefunden:	
C	78,9	78,6	78,5 %
H	5,2	5,2	5,6 „ .

Das Chinoxalin wurde nach 5stündigem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Bariumcarbonat[1]) in alkoholischer Lösung unverändert zurückerhalten. Beim Erhitzen des Chinoxalins mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und Eisessig im Schießrohr auf 140—150° wurden nach 10 Stunden in ganz geringer Menge farblose Blättchen gewonnen, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 170—180° zersetzten und bei 202—203° schmolzen. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol, Eisessig und Natriumacetat im Schießrohr blieb das Chinoxalin unverändert.

Spaltung der beiden o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile in die o-[Äthoxybenzoyl]-benzoesäuren.

Chromsäure war sowohl in Eisessig als auch in verdünnter Schwefelsäure ohne nennenswerte Wirkung auf o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil. In letzterem Falle konnten zwar Spuren eines sauren, allmählich erstarrenden Öles gewonnen werden, doch gestattete die erhaltene Menge eine Untersuchung desselben nicht. Als ebenso unwirksam wie Chromsäure erwies sich Kalium-

[1]) J. Schmidt und J. Söll, Ber. 40, 2455 (1907).

permanganat sowohl in Eisessig als auch in Gegenwart von Soda auf o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil. Mit Salpetersäure wurden unter dem Einfluß von Vanadinpentoxyd Spuren einer Säure, wahrscheinlich o-Phthalsäure, erhalten. Ganz glatt verlief dagegen die Spaltung beider o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.

o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure,

$C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$ (Formel VI).

0,3 g o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil wurden in 15—20 ccm siedendem Pyridin gelöst und die Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach mit etwa 5 ccm Perhydrol und 5 ccm 10 prozentiger Kalilauge versetzt. Sobald sich eine Probe der Flüssigkeit in Wasser löste, wurde das Pyridin auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure deutlich angesäuert. Die ausgefallene o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure wurde aus heißem verdünnten Alkohol, in dem sie verhältnismäßig gut löslich ist, oder aber aus heißem Wasser, worin sie sich schwer löst, umkrystallisiert. Die Säure krystallisiert in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 161—163°.

3,81 mg gaben 9,9 mg CO_2 und 1,679 mg H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	71,1	70,9 %
H	5,2	4,9 „ .

o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure,

$C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$ (Formel VII).

Die Säure wurde in der gleichen Weise wie die eben beschriebene durch Oxydation von o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil erhalten. Sie krystallisierte in feinen, farblosen Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt von 135—136° (vgl. Einleitung).

7,01 mg gaben 18,12 mg CO_2 und 3,076 mg H_2O.
11,405 mg gaben 29,674 mg CO_2 und 5,348 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$:		Gefunden:	
C	71,1	70,5	71,0 %
H	5,2	4,9	5,1 „ .

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccinden-10 (Formel VIII).

4—5 g aktiviertes Aluminium wurden mit einer Aufschlämmung von 2 g Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien in 40 ccm mit 2 Tropfen Wasser versetztem Äther übergossen und 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die nicht vollständig farblos gewordene Reaktionsmischung wurde vom Äther befreit und der Rückstand zur Oxydation des Aluminiums durch Luft auf einem Uhrglase ausgebreitet. Der vom Aluminiumoxyd und Aluminium mit Salzsäure befreite Phenoläther krystallisierte aus heißem Toluol und Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 250° und zeigte mäßige Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,0820 g gaben 0,2605 g CO_2 und 0,048 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2$:		Gefunden:
C	86,5	86,7 %
H	6,3	6,6 „ .

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan (Formel IX).

Die in einem Ölbade siedende Lösung von 2 g 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 in 75 ccm Amylalkohol (Siedep. 127—130°) wurde bis zum Übergang der braunen Farbe in Gelb mit met. Natrium in erbsengroßen Stückchen versetzt. Beim vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der Reaktionsflüssigkeit schied sich eine amylalkoholische Schicht ab, die nach dem Abtrennen und Einengen ein gelbes Krystallpulver absetzte. Dieses lieferte nach dem Waschen mit Alkohol und Äther bei häufigem Umkrystallisieren aus Eisessig und folgendem Waschen mit Alkohol schließlich fast farblose Tafeln vom Schmp. 175—176°, die sich in Äther wenig, in Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig etwas mehr lösten.

0,1017 g gaben 0,3203 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.
0,0824 g „ 0,2596 g CO_2 „ 0,0509 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{30}O_2$:		Gefunden:	
C	86,0	85,9	86,0 %
H	6,7	7,2	6,9 „ .

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccinden-10 (Formel VIII).

Die wie bei der o-Verbindung mit aktiviertem Aluminium durchgeführte Reduktion war schon nach 30—45 Minuten beendet. Die Reduktion kann bei ständigem Schütteln auch in der Kälte ausgeführt werden, doch ersetzt das Kochen das lästige Schütteln. Das rohe Reduktionsprodukt wurde nach öfterem Umkrystallisieren aus Eisessig in ganz hellgelben Nädelchen vom Schmp. 250—251° in recht schlechter Ausbeute erhalten. Die Verbindung löste sich sehr leicht in Benzol und Essigester, mäßig in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff und schwer in Alkohol.

0,0847 g gaben 0,2686 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.
0,0964 g „ 0,3051 g CO_2 „ 0,057 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2$:		Gefunden:	
C	86,5	86,5	86,8 %
H	6,3	6,3	6,6 „ .

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan (Formel IX).

Die Reduktion wurde in gleicher Weise ausgeführt wie bei der Darstellung der entsprechenden o-Verbindung, doch wurde die erhaltene amylalkoholische Schicht nach dem Waschen mit Wasser durch Wasserdampfdestillation vom Amylalkohol befreit. Das im Kolben verbliebene Harz zerfiel beim Verreiben mit Äther zu einem gelben Pulver, das nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Nach nochmaligem Auskochen mit Alkohol und Äther und Umkrystallisieren aus Eisessig wurden schließlich ganz schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 240—241° in sehr geringer Menge erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol, Essigester, Benzol und Äther schwer löslich.

0,085 g gaben 0,2673 g CO_2 und 0,055 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{30}O_2$:		Gefunden:
C	86,0	85,8 %
H	6,7	7,2 „ .

Die beim Waschen des rohen Reduktionsprodukts mit Äther erhaltene Lösung gab mit Ligroin (Siedep. 115—125°) eine Fällung, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe

Nadeln lieferte. Die Menge derselben reichte zur Untersuchung nicht aus.

9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccinden-10 (Formel VIII).

Die Reduktion des 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindadiens-9,11 wurde ebenfalls mit aktiviertem Aluminium ausgeführt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde mit heißem Benzol ausgezogen. Die benzolische Lösung schied bei längerem Stehen die Anisylverbindung ab, die bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 254—255° und von ähnlichen Eigenschaften wie die entsprechende Phenetylverbindung gab.

0,0858 g gaben 0,2723 g CO_2 und 0,048 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{24}O_2$:		Gefunden:
C	86,5	86,6 %
H	5,7	6,03 „ .

9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindan (Formel IX).

9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindadien-9,11 wurde in der oben beschriebenen Weise mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Das erhaltene, schwer lösliche Reduktionsprodukt krystallisierte aus siedendem Tetralin in gelblichen prismatischen Säulchen vom Schmp. 250—251°.

0,0822 g gaben 0,2594 g CO_2 und 0,0453 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:		Gefunden:
C	86,1	86,2 %
H	6,2	6,2 „ .

9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindan (Formel IX).

Zur Reduktion von 9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindadien-9,11 dienten ebenfalls Natrium und Amylalkohol. Da das erhaltene Reduktionsprodukt durch Umkrystallisieren von unverändertem Dianisyldiphensuccindadien nicht befreit werden konnte, wurde es zur Oxydation des letzteren mit wäßriger Chromsäurelösung geschüttelt, die das Di-[p-anisyl]-diphensuccindan unverändert läßt. Das entstandene Gemisch von o,o'-Di-[p-methoxybenzoyl]-benzil und Di-[p-anisyl]-diphensuccindan wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Eis-

essiglösung eine Stunde lang mit o-Phenylendiamin gekocht. Dabei ging das Benzil in das entsprechende Chinoxalinderivat über, und beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich nunmehr zuerst das jetzt farblose 9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindan aus. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 244—245,5°.

0,1035 g gaben 0,3262 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:		Gefunden:
C	86,1	86,0 %
H	6,2	6,3 „ .

Die Reduktion von 9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindadien-9,11 mit aktiviertem Aluminium und Äther führte noch nicht zu krystallisierten Verbindungen.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

Farbige Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindenreihe. Über einen unregelmäßigen Verlauf der Grignardschen Reaktion.

Von

K. Brand, Heinz Ludwig und
Ludwig Wilhelm Berlin.

(XI. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

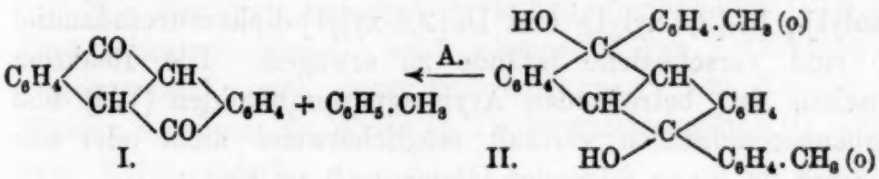
Letzthin haben Brand und Trebing[1]) darauf hingewiesen, daß 9,12-Di-[α-naphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 von wasserentziehenden Mitteln im Gegensatz zu dem sich normal verhaltenden 9,12-Di-[β-naphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 in Diphensuccindandion-9,12 (I) und Naphthalin gespalten wird, und daß die aus 2-Methoxy-1-naphthylmagnesiumjodid und Diphensuccindandion-9,12 entstehende magnesiumorganische Verbindung mit Wasser nicht das erwartete 9,12-Di-[2-methoxynaphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 gibt, sondern in Diphensuccindandion-9,12 und Nerolin zerfällt.

Schon früher[2]) war die Darstellung von 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (II) vergeblich versucht worden, während die entsprechenden isomeren m- und p-Tolylverbindungen ohne Schwierigkeiten erhalten werden konnten. Daß das gesuchte Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol (II) in mäßiger Menge bei der Zersetzung der aus o-Tolyl-magnesiumbromid und Diphensuccindandion erhaltenen Doppelverbindung mit Wasser entstanden war, ging einwandsfrei daraus hervor, daß das bei der Zerlegung erhaltene Öl beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure braunes 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (III) lieferte. Aber trotz wechselnder Versuchsbedingungen

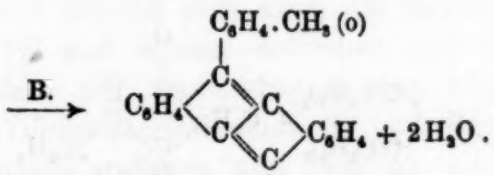
[1]) Ber. 56, 2545 (1923).

[2]) Heinz Ludwig, Inaug.-Dissert. Gießen 1920.

konnte aus diesem öligen Zersetzungsprodukt bisher immer nur Diphensuccindandion (I) als einzige krystallisierte Verbindung erhalten werden. Das 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (II) scheint demnach wenig beständig zu sein und bei den Versuchen zu seiner Isolierung zu zerfallen. Von den beiden Reaktionen A und B tritt A in den Vordergrund:



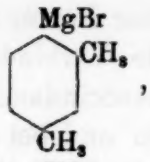
I. II.



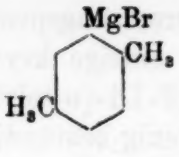
III.

Auch die Reaktionen zwischen Diphensuccindandion-9,12 (I) und 2,4-Xylyl-magnesium-bromid (IV) einerseits und 2,5-Xylyl-magnesiumbromid (V) andererseits verliefen äußerlich normal und führten zu orangefarbigen bis braunen Flüssigkeiten. Im ersten Falle zeigte aber das aus der Doppelverbindung mit Wasser erhaltene Öl beim Kochen mit Eisessig–Ameisensäure auch keine Andeutung von Braunfärbung — infolge von Bildung des Di-[2,4-xylyl]-diphensuccindadiens (analog III) —, enthielt also auch kein 9,12-Di-[2,4-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12 (analog II). Nur Diphensuccindandion-9,12 (I) und m-Xylol, letzteres als Dinitro-m-xylol, konnten aus dem Öl herausgearbeitet werden. Im zweiten Falle gab das Zersetzungsprodukt der magnesiumorganischen Verbindung beim Kochen mit Eisessig–Ameisensäure zwar eine braune Verbindung, ihre Menge reichte aber nicht einmal zur Analyse aus. Nur Diphensuccindandion-9,12 (I) konnte isoliert werden.

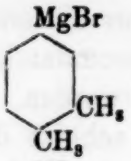
Normal verhielt sich dagegen 3,4-Xylyl-magnesiumbromid (VI) gegen Diphensuccindandion-9,12 (I): sowohl 9,12-Di-[3,4-xylyl] diphensuccindandiol-9,12 (analog II), als auch 9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindadien-9,11 (analog III) konnten erhalten werden.



IV.

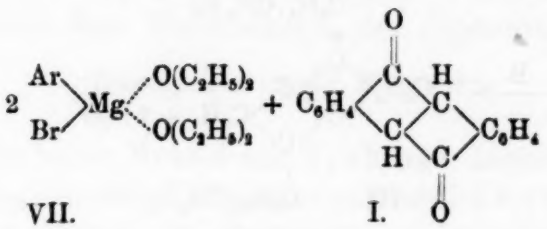


V.

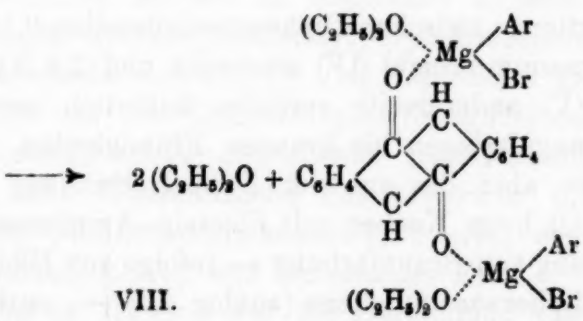


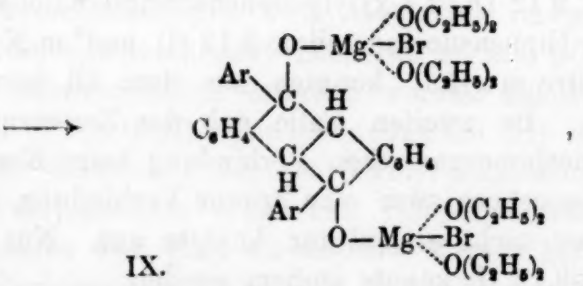
VI.

Für das Mißlingen der Versuche zur Herstellung von Di-[o-tolyl]-, Di-[2,4-xylyl]- und Di-[2,5-xylyl]-diphensuccindandiol (II) sind verschiedene Gründe zu erwägen. Die Reaktion zwischen den betreffenden Arylmagnesiumhaloiden (VII) und Diphensuccindandion verläuft möglicherweise nicht oder nur teilweise im Sinne folgender Gleichung[1]) zu Ende:



VII. I.





IX.

sondern macht infolge geringer Neigung des o-Tolyl-, 2,4-Xylyl- und 2,5-Xylylrestes den Platz am Magnesium mit dem am Carbonylkohlenstoff zu vertauschen schon bei der Verbin-

[1]) J. Meisenheimer und J. Casper, Ber. 54, 1655 (1921).

dung VIII Halt, welche mit Wasser in Diphensuccindandion-9,12 (I), Toluol, m- oder p-Xylol und Äther zerfällt. Gegen diese Deutung spricht der — allerdings rein äußerlich bebetrachtet — normale Reaktionsverlauf zwischen Arylmagnesiumhaloid (VII) und Diphensuccindandion (I) und das normale Aussehen der entstandenen Reaktionsflüssigkeit.

Die Reaktion zwischen Arylmagnesiumhaloiden (VII) und Diphensuccindandion (I) kann aber auch zur Verbindung IX führen, welche sich dann vielleicht unter dem Einfluß von Wasser in anomaler Weise in Diphensuccindandion (I), Toluol bzw. Xylol spaltet.

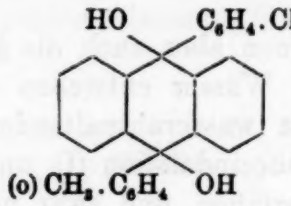
Schließlich können aber auch die gesuchten Diole aus der Verbindung IX und Wasser entstehen und beim Aufarbeiten oder Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln mehr oder weniger in Diphensuccindandion (I) und den entsprechenden Kohlenwasserstoff zerfallen, und zwar mit einer in der Reihenfolge o-Tolyl-, m-Xylyl und p-Xylyl-diphensuccindandiol steigenden Geschwindigkeit. Mit dieser Erklärung stimmt überein, daß 9,12-Di-[α-naphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 zwar isoliert werden konnte[1]), aber beim Kochen mit Eisessig–Ameisensäure in Diphensuccindandion und Naphthalin zerfiel, und daß auch 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (II) sicher entsteht, aber bei Versuchen zur Isolierung zerfällt.

Eine endgültige Entscheidung darüber, welcher der genannten Gründe den beschriebenen anomalen Reaktionsverlauf veranlaßt, läßt sich heute noch nicht treffen; ebensowenig kann schon die Frage beantwortet werden, ob in allen beobachteten Fällen der anomale Reaktionsverlauf dieselbe Ursache hat. Fest steht nur, daß die glatte Bildung von 9,12-Diaryldiphensuccindandiolen-9,12 (analog II) aus Diphensuccindandion (I) und Arylmagnesiumhaloiden (VII) erschwert wird, wenn letztere eine Methylgruppe in o-Stellung zum (-MgHal) tragen, und daß sie ganz oder fast ganz ausbleibt, wenn sich zum (-MgHal) je eine Methylgruppe in o- und p-, oder aber in o- und m-Stellung befinden. Dem Verhalten der Xylylmagnesiumbromide ist das des α- und β-Naphthylmagnesiumbromids und des β-Methoxy-α-naphthylmagnesiumbromids durchaus konform.

---

[1]) K. Brand und K. Trebing, Ber. 56, 2545 (1923).

Wir haben eine Untersuchung zur Entscheidung der Frage begonnen, ob der beim Diphensuccindandion-9,11 beobachtete eigenartige Einfluß der Methylgruppe auf die Bildung tertiärer Diole nach Grignard auch bei anderen Ringketonen zum Ausdruck kommt. Beim Anthrachinon ist dies nicht der Fall: in Anlehnung an die Arbeiten von Haller und Guyot[1]) erhielten wir ohne Schwierigkeiten nach der Grignardschen Methode 9,10-Di-[o-tolyl]-9,10-dioxy-dihydroanthracen-9,10 (X), sowie die entsprechende 2,4- und 2,5-Xylylverbindung. Über das Verhalten anderer Ketone werden wir später berichten.



X.

Versuche.

9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (III) (Lu., Be.).

Zu einer Lösung von 3 g Magnesiumspänen, 20 g o-Bromtoluol und 50 ccm Äther wurde ganz allmählich eine Lösung von 8,8 g Diphensuccindandion in 200 g trockenem Benzol gegeben. Der hierbei entstehende orangefarbige Niederschlag löste sich anfangs sofort, später nur langsam mit orangebrauner Farbe auf. Nach ein- bis zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die abgekühlte Flüssigkeit erst mit Wasser, dann mit Ammoniumchloridlösung versetzt, das gegebenenfalls abgeschiedene unveränderte Diphensuccindandion abfiltriert und die äther-benzolische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das dickflüssige Öl mit Alkohol versetzt, worauf sich nur Krystalle von Diphensuccindandion abschieden. Die hiervon abgesaugte Mutterlauge gab eine weitere Diphensuccindandionkrystallisation, aber nicht das gesuchte Diol. Ersatz der benzolischen durch eine ätherische Diphensuccin-

[1]) Chem. Zentralbl. 1904, I, 814.

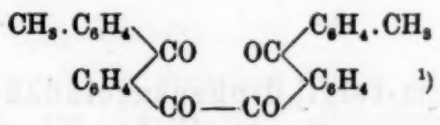
dandionlösung änderte das Ergebnis nicht. Die Versuche wurden öfter ausgeführt.

Zur Herstellung von 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (III) wurde das eben beschriebene, aus der Grignardschen Flüssigkeit erhaltene Öl mit Ameisensäure — gegebenenfalls unter Zusatz von mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetztem Eisessig — am Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Nach Zusatz von etwas Eisessig schied die Flüssigkeit eine braune, krystalline Verbindung ab, die aus Essigester in braunen Blättchen vom Schmp. 240° krystallisierte. Der Kohlenwasserstoff zeigt ähnliche Eigenschaften wie die schon früher beschriebenen Diaryl-diphensuccindadiene.

0,0981 g gaben 0,3393 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.
0,1128 g „ 0,3896 g CO_2 „ 0,0595 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{22}$:		Gefunden:	
C	94,2	94,2	94,3 %
H	5,8	5,9	6 „ .

o,o'-Di-[o-toluyl]-benzil (Lu., Be.),



[1])

3 g pulv. 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 wurden in 75 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit ungefähr 6—7 g Chromsäureanhydrid versetzt. Ohne äußere Kühlung, aber unter häufigem Schütteln wurde die Mischung 8—10 Tage sich selbst überlassen. Das gelbe Benzil wurde abgesaugt, mit kochendem Alkohol, in dem sich der unveränderte braune Kohlenwasserstoff nicht löst, aufgenommen und nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein gelb vom Schmp. 154° erhalten.

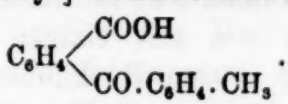
0,0618 g gaben 0,1829 g CO_2 und 0,0293 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_4$:		Gefunden:	
C	80,7	80,7 %	
H	4,9	5,3 „ .	

[1]) Vgl. Brand u. Ludwig, Ber. 53, 809 (1920).

Das o,o'-Di-[o-toluyl]-benzil konnte bisher unter den üblichen Bedingungen mit o-Phenylendiamin noch nicht kondensiert werden.

o-[o-Toluyl]-benzoesäure (Lu.),



Die Säure entsteht bei der Oxydation von Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien in der Kälte neben dem Benzil in ganz geringer Menge; nimmt man aber die Oxydation in siedendem Eisessig vor, so wird der Kohlenwasserstoff vollständig in die Toluylbenzoesäure verwandelt. Die Säure wurde in gleicher Weise wie die o-Benzoyl-benzoesäure[1]) isoliert. Sie löst sich in Wasser verhältnismäßig leicht und krystallisiert daraus in langen schönen, farblosen Nadeln, die 1 Mol Krystallwasser besitzen und bei 84° im Krystallwasser schmelzen.

0,0804 g gaben 0,2068 g CO_2 und 0,0391 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3.H_2O$:		Gefunden:
C	69,8	70,1 %
H	5,4	5,5 „ .

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (analog II, Lu.).

Zu einer Lösung von 3 g Magnesium, 20 g m-Bromtoluol und 60 ccm Äther wurde tropfenweise eine heiße Lösung von 9 g Diphensuccindandion in etwa 250 ccm Benzol gegeben und die Mischung 4 Stunden lang auf dem Wasserbade im Sieden gehalten. Der beim Aufarbeiten in der üblichen Weise erhaltene leimige, bräunliche Rückstand erstarrte nach einiger Zeit krystallin und wurde nach dem Auskochen mit Alkohol in wenig säurefreiem Essigester heiß gelöst. Nach mehrtägigem Stehen schied diese Lösung das Diol in ganz schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 180° ab, deren Eigenschaften im wesentlichen mit denen der früher beschriebenen Diaryl-diphensuccindandiole[1]) übereinstimmten.

---

[1]) Brand u. Ludwig, Ber. 53, 809 (1920); Brand, Ber. 45, 3071 (1912).

0,0872 g gaben 0,2746 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:		Gefunden:
C	86,1	85,9 %
H	6,2	6,4 „ .

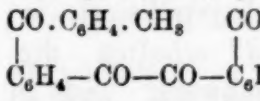
9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (analog III, Lu.).

3 g Di-[m-tolyl]-diphensuccindandiol wurden mit 100 ccm Eisessig und 30 ccm Ameisensäure mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die sofort braun gewordene Lösung schied einen braunen Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol wiederholt aus Essigester und Eisessig umkrystallisiert wurde. Das braune Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien schmilzt bei 184—185°, löst sich mäßig in heißem Eisessig, beträchtlich in Essigester und in Benzol.

0,1294 g gaben 0,4469 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
0,1385 g „ 0,4772 g CO_2 „ 0,0742 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{22}$:		Gefunden:	
C	94,2	94,2	94 %
H	5,8	5,8	6 „ .

o,o'-Di-[m-toluyl]-benzil (Lu.),

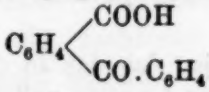


Das Benzil wurde in derselben Weise wie die Isomeren durch Oxydation von Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien mit Chromsäure–Eisessig gewonnen. Durch Ausziehen des rohen Benzils mit Sodalösung von nebenher entstandener o-[m-Toluyl]-benzoesäure befreit und mehrmals aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert, schmolz das gelbe o,o'-Di-[m-toluyl]-benzil bei 159°.

0,1139 g gaben 0,3375 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.
0,0915 g „ 0,2697 g CO_2 „ 0,0431 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_4$:		Gefunden:	
C	80,7	80,8	80,4 %
H	4,9	5,2	5,3 „ .

o-[m-Toluyl]-benzoesäure (Lu.),



Der bei der Reinigung des eben beschriebenen Di-[m-toluyl]-benzils erhaltene Sodaauszug wurde mit Salzsäure stark an-

gesäuert und die ausgeschiedene o-[m-Toluyl]-benzoesäure abgesaugt. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen noch eine geringe Menge wenig reiner Säure. Die Säure krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln mit 1 Mol Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 162°.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3.H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7	7 %.

0,0743 g gaben 0,1905 g CO_2 und 0,0380 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3.H_2O$:		Gefunden:
C	69,8	69,9 %
H	5,4	5,7 „ .

9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12 (analog II, Be.).

Die aus 2 g Magnesium, 15 g Brom-3,4-xylol[1]) und Äther erhaltene Lösung wurde in üblicher Weise mit einer heißen, benzolischen Lösung von 4 g Diphensuccindandion versetzt und die Mischung nach einstündigem Sieden auf dem Wasserbade in gewohnter Weise aufgearbeitet. Das rohe Diol wurde aus säurefreiem Essigester umkrystallisiert in schönen weißen Nädelchen vom Schmp. 252° erhalten, die in heißem Essigester leicht, in kaltem schwerer und in Alkohol schwer löslich sind.

3,8 mg gaben 11,92 mg CO_2 und 2,45 mg H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{30}O_2$:		Gefunden:
C	86,0	85,6 %
H	6,7	7,2 „ .

9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindadien-9,11 (analog III, Be.).

9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12 wurde mit Eisessig–Ameisensäure ungefähr 1 Stunde lang gekocht und der sich beim Erkalten abscheidende braune Kohlenwasserstoff nach dem Absaugen aus Essigester umkrystallisiert. Er schmilzt bei 212° und krystallisiert in braunen Blättchen.

---

[1]) Erhalten aus 3,4-Xylidin, das uns in dankenswerter Weise von den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst geschenkt wurde, nach Sandmeyer. Brom-3,4-xylol ging nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser und Trocknen bei 214,5° über.

3,919 mg gaben 13,34 mg CO_2 und 2,35 mg H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}$:		Gefunden:
C	93,7	92,9 %
H	6,3	6,7 „ .

9,10-Dioxy-9,10-di-[o-tolyl]-dihydro-anthracen-9,10 (X, Be.).

Zu der Lösung aus 2,5 g Magnesium, 20 g o-Bromtoluol und Äther wurde allmählich eine Lösung von 5 g Anthrachinon in über Natrium getrocknetem Benzol gegeben und die Mischung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die auf Eis gegossene Reaktionsflüssigkeit wurde nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Wasserdampf behandelt und die hierbei im Kolben verbliebene zähe Masse aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert. Das Diol krystallisiert in kleinen farblosen Nädelchen, die bei 285° (u. Z.) schmelzen, und deren Lösungen in Benzol und Eisessig prächtig fluorescieren. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit grüner Farbe aufgenommen, und von kochendem Eisessig wird sie nicht verändert.

0,1023 g gaben 0,3193 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_2$:		Gefunden:
C	85,7	85,15 %
H	6,1	7,0 „ .

9,10-Dioxy-9,10-di-[2,4-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (analog X).

Zu einer Lösung von 2,2 g Magnesium, 16 g Brom-2,4-xylol und Äther wurde allmählich eine heiße Lösung von 5 g Anthrachinon in Benzol gegeben. Auch das sich im Kühler abgeschiedene Anthrachinon, das mit Benzol in den Kolben gespült wurde, löste sich in der Xylylmagnesiumbromidlösung auf. Die Mischung wurde nach dreistündigem Kochen auf dem Wasserbade abgekühlt und mit Wasser und Ammoniumchloridlösung versetzt. In der benzol-ätherischen Schicht schied sich hierbei schon der größte Teil des Diols, vermischt mit Magnesiumoxybromid (?) als farbloser Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Aus heißem Benzol, in dem das Diol mäßig löslich ist, krystallisierte das Diol in farblosen, unter dem Mikroskop sechsseitigen Blättchen aus, die bei

331—332° (u. Z.) schmolzen. Die Verbindung löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Eisessig, von dem sie beim Kochen nicht verändert wird, und in heißem Essigester. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Diol mit blaugrüner Farbe aufgenommen. Die Lösungen des Diols fluorescieren stark. Aus der benzol-ätherischen Mutterlauge wurde ein harziges Gemisch von Anthrachinon und Diol gewonnen, das durch heißen Essigester, in dem das Diol leichter löslich ist als Anthrachinon, getrennt werden kann.

13,35 mg gaben 42,05 mg CO_2 und 7,852 mg H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_2$:		Gefunden:
C	85,7	85,9 %
H	6,6	6,6 „ .

9,10-Dioxy-9,10-di-[2,5-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (analog X, Be.).

Die Verbindung wurde in gleicher Weise aus Brom-2,5-xylol dargestellt wie die eben beschriebenen. Aus Eisessig und aus Benzol krystallisiert die Verbindung in sehr schönen, farblosen Nädelchen, die ungefähr bei 260° (u. Z) schmelzen. Die Lösungen des Diols in Benzol und Eisessig fluorescieren und verändern sich beim Kochen nicht. Von Schwefelsäure wird die Verbindung mit tief grüner Farbe aufgenommen. Hartnäckig hält sie Magnesiumhydroxyd zurück, das nur durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden konnte.

0,103 g gaben 0,324 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_2$:		Gefunden:
C	85,7	85,8 %
H	6,6	6,6 „ .

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Ein einfacher Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel.

Von

Hans Schmalfuß und **Hans Werner.**

(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

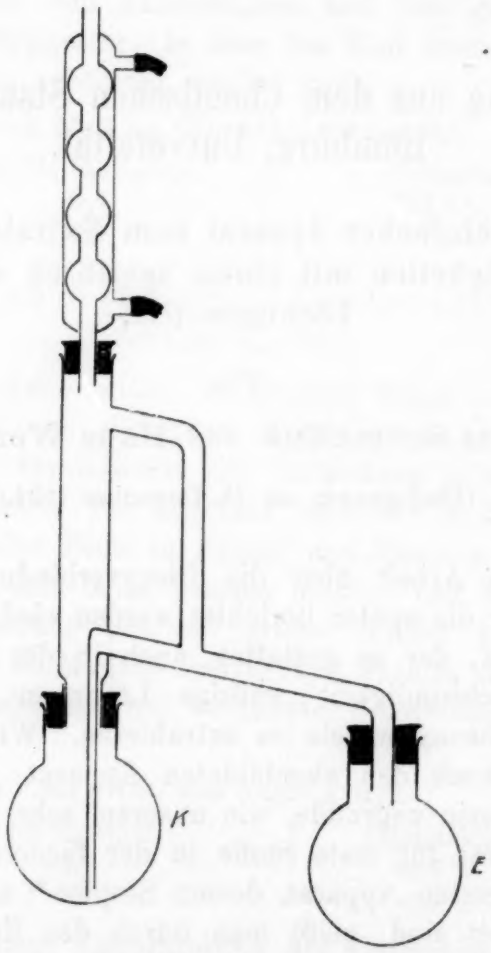
Für eine Arbeit über die Dioxyverbindungen in Vicia Faba L., über die später berichtet werden wird, brauchten wir einen Apparat, der es gestattet, auch in der Siedehitze mit höchster Geschwindigkeit wäßrige Lösungen mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln zu extrahieren. Wir konstruierten zu diesem Zweck den abgebildeten Apparat. Ihm liegt ein ähnliches Prinzip zugrunde, wie unserem sehr wirksamen Extraktionsapparat für feste Stoffe in der Siedehitze.[1]) In den zusammengesetzten Apparat, dessen Stopfen[2]) zweckmäßig mit Zellit gedichtet sind, gießt man durch den Kühler hindurch so viel Extraktionsmittel, bis es im Rundkolben *K*[3]) etwa

[1]) H. Schmalfuß u. H. Werner, dies. Journ. [2] **108**, 355 (1924).

[2]) Statt der Stopfen können auch Schliffe verwandt werden.

[3]) Für kleine Mengen ersetzt man den Rundkolben durch ein zylindrisches Gefäß. Man kann also im Gegensatz zu den Apparaten von F. Pregl (Chem. Zentralbl. 1902, I, 391) und A. Landsiedl (Chem. Zentralbl. 1902, I, 961) jede Substanzmenge mit demselben Apparat extrahieren.

3—4 cm hoch steht. Dann gießt man, ebenfalls durch den Kühler, die spezifisch leichtere zu extrahierende Lösung und schließlich noch so viel Extraktionsmittel, bis der Kolben *E* etwa zur Hälfte damit gefüllt ist. Nun erhitzt man den Kolben *E* so stark, daß das Extraktionsmittel mit möglichst



1/8 der natürlichen Größe.

großer Geschwindigkeit im kräftigen Strahl aus dem gut wirkenden, unten weiten Kühler zurückfließt.

Daß in vielen Fällen ein Anheizen des Kolbens *K* unnötig ist, zeigen die folgenden Versuche, bei denen Chloroform als Extraktionsmittel benutzt wurde. Aus ihnen geht zugleich die Wirkung des Apparates hervor:

Versuche.

Lfde. Nr.	Einwage	Lösungsmittel	Versuchsdauer	Extrahierte Menge
1	25,0 g Phenol	400 ccm H_2O	60 Min. (heiß [1])	23,0 g
2	25,2 g „	400 „ „	60 „ (kalt)	22,8 g
3	24,5 g „	200 „ „	30 „ (heiß)	13,6 g
4	10,9 g Anilin	400 „ „	30 „ „	10,45 g
5	10,5 g „	400 „ „	10 „ „	6,5 g
6	11,6 g „	400 „ „	10 „ (kalt)	6,2 g

Bei den Versuchen unterstützte uns Herr cand. rer. nat. Hans-Paul Müller.

[1]) „Heiß“ und „kalt“ beziehen sich auf den Kolbeninhalt *K*.

Zersetzung des Diazoessigsäureäthylesters mittels Kupferacetylen.

Von

E. Müller und **C. Gottfried.**

(Eingegangen am 13. März 1925.)

Unsere Versuche, in aromatischen Diazoverbindungen an Stelle des Diazostickstoffs mittels Acetylen die Gruppe —CH=CH— zu setzen, wurden überholt durch eine Veröffentlichung von W. W. Scharwin und N. J. Plachut[1]), denen es gelang, bei der Einwirkung von Kupferacetylen auf Diazoniumsalze den Diazostickstoff durch die Gruppe =CH—CH= zu ersetzen nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_5N_2SO_4H + 2\,Cu_2C_2 = (C_6H_5)_2CH\text{-}CH(C_6H_5)_2 + C_2H_2 + 4\,N_2 + 4\,CuSO_4.$$

Für uns war nun noch von Interesse zu untersuchen, wie sich Kupferacetylen gegen aliphatische Diazokörper, z. B. Diazoessigester, verhielt.

Loose[2]) hat den Einfluß von Metallen, wie Pt, Hg oder Al, auf Diazoessigester untersucht; oder in der Wärme bildete sich mit 66% Ausbeute Pyrazolintricarbonester, der nach E. Bucher und C. von der Heide[3]) beim Erhitzen von Diazoessigester für sich allein erhalten wurde. Anders verhielt sich dagegen nach Loose der Ester bei Verwendung von Kupferbronze als Katalysator. Hierbei entstand in trockener ätherischer Lösung nach etwa 10tägigem Stehen 70% der Theorie an Fumarsäureester.

Wir arbeiteten ebenfalls in trockener ätherischer Lösung und gaben $^1/_{10}$ des Gewichtes trockenes Cu_2C_2 hinzu. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ester zersetzt wird, ist von der

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 253—257; Chem. Zentralbl. **1924**, I, 2426.

[2]) Dies. Journ. [2] **79**, 507 (1909).

[3]) Ber. **34**, 345 (1901).

Verdünnung desselben mit Äther abhängig. Verwendet man auf $^1/_{10}$ Mol Ester 50 ccm Äther, so ist die Reaktion sehr stürmisch, so daß der Äther ins Sieden kam und der gesamte Stickstoff im Verlauf einer Minute entwichen war. Bei Verwendung von 200 ccm Äther auf $^1/_{10}$ Mol Ester ist die Reaktion innerhalb 10 Stunden beendet; fast die theoretische Menge Stickstoff (2150 ccm statt 2400 ccm) war frei geworden. Der Äther wurde im Vakuum abgesaugt und der Ester fraktioniert destilliert. Außer einem kleinen Vorlauf ging der größte Teil der Flüssigkeit bei 14 mm Hg zwischen 98° und 100° über. Im Kölbchen blieb ein brauner, harziger Rückstand, der sich gegen 190° unter Aufschäumen zersetzte. Das Destillat wurde durch Kochen mit Salzsäure verseift und die entstandene Fumarsäure durch ihren Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Capillarröhrchen und durch die Analyse des aus ihm hergestellten Silbersalzes identifiziert.

11,4 g ($^1/_{10}$ Mol) Diazoessigester ergaben 5,85 g Fumarsäureester = 68% der Theorie.

3,752 mg gaben 2,451 mg Ag.

Berechnet für $C_4H_2O_4Ag_2$:		Gefunden:
Ag	2,456	2,451 mg.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität.

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

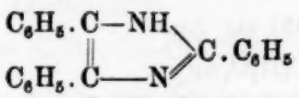
α,β-Diphenyl-μ(m)-nitrophenylglyoxalin; α,β(p)-Dinitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin und einige Derivate derselben.

Von

J. Tröger und **H. Thomas.**

(Eingegangen am 25. März 1925.)

Das Lophin oder 2,4,5-Triphenylglyoxalin oder α,β-Diphenyl-μ-phenylglyoxalin (Formel I) hat Laurent[1]) zuerst aus



I. Lophin

Benzaldehyd und Ammoniak erhalten. Als Zwischenprodukte entstehen hierbei Hydrobenzamid und Amarin. Interessant ist auch die Beobachtung von Radziszewski[2]), der durch Zinkstaub und Eisessig das Kyaphenin (s. Triphenyltriazin) unter NH_3-Abspaltung in Lophin überführen konnte. Mit der Konstitutionsfrage des Lophins haben sich sowohl E. Fischer[3]) als auch Japp und Robinson[4]) befaßt; die Formel I für die Konstitution des Lophins ist sowohl von Japp[5]) als auch von Kulisch[6]) als richtig auf Grund ihrer Lophinsynthesen erkannt worden. In einer späteren Arbeit hat J. Tröger[7]) die Jappsche Lophinsynthese zur Bereitung von nitrierten Lophinen ver-

[1]) Dies. Journ. [1] **35**, 455 (1845) und **27**, 312 (1843).
[2]) Ber. **15**, 1493 (1882).
[3]) Ber. **13**, 711 (1880) und Ann. Chem. **211**, 216 (1882).
[4]) Ber. **15**, 1268 (1882).
[5]) Ber. **15**, 2410 (1882).
[6]) Monatsh. f. Chem. **17**, 302 (1896).
[7]) Dies. Journ. [2] **64**, 530 (1901).

wertet, bei denen das Phenyl in μ-Stellung die NO_2-Gruppe in o-, m- und p-Stellung enthält. Bereits Laurent (a. a. O.) erwähnt ein Nitrolophyl, das er beim Behandeln von Lophin mit gewöhnlicher Salpetersäure als eine gelbe ölige, beim Erkalten erstarrende Masse erhielt. Durch Kochen mit Weingeist gereinigt, bildet sie ein orangegelbes Krystallpulver, das in siedendem Alkohol fast unlöslich, in Kalilauge hingegen löslich ist. Einen Schmelzpunkt gibt Laurent für seine Verbindung nicht an, er vermutet, daß sie 3—4 Mol. H_2O enthält und hält sie auf Grund seiner Analyse für eine Trinitroverbindung, mit der allerdings die Analysenwerte sich nicht in Einklang bringen lassen, wenn man für das Nitroderivat die heute als richtig erkannte Lophinformel zugrunde legt. Auch Ekman[1]) führt ein Nitrierungsprodukt des Lophins an, das bei 100° schmilzt und das er auf Grund seiner Analyse für ein Dinitroprodukt hält, wiewohl die von ihm gefundenen Werte starke Abweichungen von den für eine Dinitroverbindung berechneten Werten zeigen. Ekman hat also ein reines Dinitrolophin sicher nicht unter den Händen gehabt. Mit den von J. Tröger (a. a. O.) beschriebenen Mononitrolophinen sind die älteren Nitroprodukte des Lophins sicher nicht identisch. Um nun die Frage nach der Konstitution dieser älteren Nitrolophinderivate zu klären, ist zunächst in der vorliegenden Arbeit die direkte Nitrierung des Lophins studiert worden. Hierbei wurde festgestellt, daß beim Kochen von Lophin mit starker Salpetersäure p-Trinitrolophin entsteht, dessen Konstitution durch Aufspaltung des Glyoxalinringes mit Alkali bewiesen wurde. Auch das von J. Tröger (a. a. O.) beschriebene m-Nitrolophin ließ sich analog in Benzoesäure und m-Nitrobenzoesäure aufspalten, eine Eigentümlichkeit, die auch der Stammsubstanz, dem Lophin, zukommt, das bekanntlich nach Radziszewski[2]) in Berührung mit alkoholischem Kali bei Zutritt von Luftsauerstoff unter verhältnismäßig intensiver Lichtentwicklung in Benzoesäure und Ammoniak zerfällt. Nach den Versuchen des genannten Autors bleibt selbst bei 150-stündiger Einwirkung der Lauge in der Wärme ein großer

[1]) Ann. Chem. **112**, 161 (1859).
[2]) Ber. **10**, 70 (1877).

Teil des Lophins noch unangegriffen, während bei den in dieser Arbeit untersuchten Nitrolophinen die Spaltung bereits nach mehrstündigem Erhitzen quantitativ verlaufen ist. Hiernach begünstigen also Nitrogruppen den Zerfall des Glyoxalinringes bei Einwirkung von Alkali. Gegen Säuren unter Druck sind hingegen die nitrierten Lophine beständig, sie zeigen gerade das entgegengesetzte Verhalten wie nitrierte Benzilame, die von Alkali nicht gespalten, von Säuren unter Druck aber, wenn auch schwierig, zerlegt werden können. Die Reduktion des p-Trinitrolophins gab kein einwandfreies Produkt, die Überführung des m-Nitrolophins in m-Amidolophin wurde gegen früher durch Benutzung von Zinkstaub an Stelle von Zinn ganz wesentlich verbessert, ebenso die Darstellung des m-Nitrolophins durch Benutzung stärkeren Ammoniaks. Durch Erhöhung der Temperatur (45°) gelang auch die Diazotierung des m-Amidolophins, was durch Kupplungsprodukte mit den beiden Naphtholen und mit Resorcin bewiesen wurde. Mit alkalischer Alkalisulfitlösung umgesetzt, gab das Diazoniumsalz diazosulfosaures Salz, mit neutraler Sulfitlösung oder auch bei Einwirkung von wäßriger schwefliger Säure entstand die freie Diazosulfosäure, während Einleiten von SO_2-Gas in die Lösung des Diazoniumsalzes die Lophinsulfosäure unter Abspaltung von Stickstoff ergab. Zum m-Oxylophin schließlich gelangt man beim Erhitzen der Diazoniumsalzlösung auf 80°. Diese Oxyverbindung hat J. Tröger (a. a. O.) schon früher in unreinem Zustande bereitet. Auch über die Konstitution des gleichfalls schon von dem einen von uns beschriebenen Reaktionsproduktes des m-Amidolophins mit Jodmethyl sollten weitere Versuche Aufschluß geben, haben aber trotz vieler aufgewandter Mühe eine vollständige Klärung dieser Frage noch nicht ermöglicht. Für die bei dieser Umsetzung entstehende Verbindung ist die früher schon ermittelte unitäre Formel $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ bestätigt worden, desgleichen der bei 105° eintretende Gewichtsverlust, der einer Abnahme von (H_2O + HJ) entspricht. Über die Einwirkung von Halogenalkyl auf Lophin selbst liegen mehrere Arbeiten in der Literatur vor. So ist z. B. H. Kühn[1]) durch 60stündiges Erhitzen von Lophin mit Jodäthyl im Rohr bei Wasserbadtemperatur neben

[1]) Ann. Chem. 122, 308 (1862).

dem Lophinjodhydrat zu Biäthyllophiniumjodür, $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2J$, gelangt, während O. Fischer[1]), der Lophin mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120—130° erhitzte, zu Dimethyllophoniumjodid, $C_{23}H_{21}N_2J$, gelangte. Aus letzterem hat genannter Autor durch Einwirkung von Natrium in absolutem Alkohol eine Base $C_{16}H_{20}N_2$ in geringer Menge erhalten, in der ein 1,2-Diphenyl-1,2-bismethylaminoäthan, $(CH_3NH)(C_6H_5)CH.CH(C_6H_5)(NHCH_3)$, vorliegt. Es ist somit der Glyoxalinring aufgespalten worden und der hierbei entstehende Benzilrest hat Veranlassung zur Bildung der erwähnten Base gegeben. Schließlich sei erwähnt, daß Japp und W. B. Davidson[2]) bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Lophin ein quaternäres Ammoniumchlorid erhielten, bei dem die NH-Gruppe des Glyoxalinringes in Reaktion getreten ist. In dem in dieser Arbeit vorliegenden Falle gestaltet sich die Einwirkung des Jodmethyls insofern komplizierter, als außer der oben erwähnten reaktionsfähigen Imidogruppe auch noch die Amidogruppe zu berücksichtigen ist, die in m-Stellung in der μ-Phenylgruppe enthalten ist. Die Analyse des Jodmethylreaktionsproduktes des m-Amidolophins läßt den Eintritt von drei CH_3-Gruppen erkennen, die Anwesenheit zweier Jodatome läßt auf ein Dijodmethylat oder ein jodwasserstoffsaures Salz eines Monojodmethylats schließen. Soviel steht fest, daß die beiden in der Verbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ enthaltenen Jodatome verschieden fest gebunden sind. Das eine geht, wenn man die Verbindung bei 105° trocknet, vermutlich in Form von HJ mit dem angenommenen Wasser weg. Dies ist schon früher von dem einen von uns erkannt und erneut bestätigt worden. Sehr interessant ist folgendes Verhalten der Jodverbindung. Taucht man ein mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier in die methylalkoholische Lösung der reinen Jodverbindung, so stellt man eine stark saure Reaktion fest, die nur durch eine hydrolytische Spaltung zu erklären ist. Destilliert man die Jodverbindung in wäßriger Suspension mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, indem man gleichzeitig aspiriert und die durch längeres Erhitzen abgespaltene HJ in vorgelegter $AgNO_3$-Lösung absorbiert, so geht der Jodkörper, abgesehen

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 441 (1906).
[2]) Chem. News 69, 118 und Chem. Zentralbl. 1894, I, 738.

von etwas entstehendem Harz, vollständig in Lösung und die abgespaltene HJ entspricht genau 1 Molekül. Beide Jodatome werden hingegen aus der Verbindung freigemacht und lassen sich in vorgelegter Jodkaliumlösung absorbieren, wenn man die Jodverbindung in Suspension von verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz von Eisenchlorid erhitzt. Aus der Jodverbindung wurde durch Umsetzen mit AgCl eine ganz analog zusammengesetzte Chlorverbindung $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$ erhalten, bei der die Abspaltung von 1 Mol. HCl noch leichter vor sich geht, als die Abspaltung von HJ bei der entsprechenden Jodverbindung. Der mit der Jodverbindung ausgeführte Hofmannsche Abbau, der uns einen Einblick in die Konstitution derselben geben sollte, hat zwar gut krystallisierende Produkte von einheitlichem Aussehen und Schmelzpunkt ergeben, scheint aber sehr kompliziert zu verlaufen. Es entstehen bei diesem Vorgang zwei Produkte von ganz verschiedenem Schmelzpunkt und C-Gehalte und das gleichzeitige Auftreten von einem Ag-Spiegel läßt eine oxydierende Wirkung des Silberoxyds annehmen. Von dem niedriger schmelzenden Produkte (Schmp. 87°) ließ sich wenigstens eine unitäre Formel ermitteln, nicht aber bisher bei dem höher schmelzenden Produkte (Schmp. 152—153°), von dem sowohl die Analysen der freien Base als auch ihres Pt-Salzes die Aufstellung selbst einer unitären Formel nicht gestatteten. Diese unvollendet gebliebenen Versuche werden fortgesetzt und auch auf die bereits dargestellte Benzylchloridverbindung übertragen.

Experimenteller Teil.

α,β-Diphenyl*μ*-(m)-nitrophenylglyoxalin, $C_{21}H_{15}N_3O_2$. Diese von J. Tröger (a. a. O.) unter dem Namen „m-Nitrolophin“ schon beschriebene Verbindung hat hinsichtlich ihrer Darstellung gegen früher eine Verbesserung erfahren. Die Ausbeute an diesem Produkte erhöht sich bedeutend, wenn man die Zeit des Erhitzens verlängert und die Konzentration des Ammoniaks erhöht, im übrigen aber sich an die von genanntem Verfasser schon ermittelten Versuchsbedingungen hält. Eine Ausbeute von 70—90% konnte erreicht werden, als m-Nitrobenzaldehyd (6,8 g), Benzil (10,4 g) und 15—20 ccm wäßriges Ammoniak (22—25 prozentig) 2 Tage lang auf 180° erhitzt

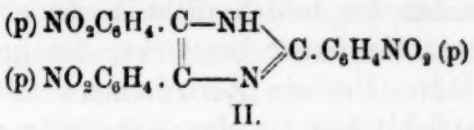
wurden. Das Erhitzen des Reaktionsgemisches erfolgte in einer Pfungstbombe, einem gut verschließbaren Bronzerohr, in das man die Reagenzien am besten nicht direkt einfüllt, sondern ein weites Reagensrohr damit beschickt, das gut in das Rohr sich einführen läßt. Um ein Zertrümmern des Glaseinsatzes zu verhüten, empfiehlt sich, in das Metallrohr ein Asbestlager zu bringen. Wir haben den Glaseinsatz deshalb gewählt, weil man so das Reaktionsprodukt besser aus dem Bombenrohr herausholen kann. Ohne diese Vorsichtsmaßregel ist der auf dem Boden der Bombe sehr fest sich ansetzende Rohrinhalt nur mühsam und sehr schwierig herauszulösen. Der feste gelbe, im Mörser mit Wasser zerriebene, gewaschene und an der Luft getrocknete Rohrinhalt wird dann zur Beseitigung von beigemengtem Benzilam im Soxhlet mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Ausziehen hinterbleibt das Mononitrolophin als eigelbe, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche oder schwer lösliche Masse, deren Schmelzpunkt über 300° liegt und deren Reinheit durch die Analyse ermittelt wurde.

I. 0,2465 g gaben 0,6681 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.
II. 0,1234 g „ 13,05 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	73,88	73,94	— %
H	4,43	4,52	— „
N	12,32	—	12,43 „ .

Aufspaltung des Glyoxalinringes. Gegen konzentrierte Salzsäure und 50 prozent. wäßrige Kalilauge ist die Nitroverbindung in der Hitze beständig, löst sich hingegen beim Erwärmen mit 50prozent. alkoholischer Kalilauge unter Dunkelfärbung klar auf. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade konnte Ammoniak nachgewiesen werden. Verdünnt man nach längerem Erhitzen mit Wasser und säuert mit Salzsäure an, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der sich durch Wasserdampfdestillation in Benzoesäure (Schmp. 121,5°) und m-Nitrobenzoesäure (Schmp. 141°) trennen läßt. Es ist somit durch die alkoholische Kalilauge der Glyoxalinring in 2 Mol. Benzoesäure, 1 Mol. m-Nitrobenzoesäure und 2 Mol. NH_3 gespalten. Der Bildung der Benzoesäure geht wahrscheinlich die Entstehung von Benzil voraus, das dann in Benzaldehyd und schließlich in Benzoesäure übergeht.

α, β-Di-p-nitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin (p-Trinitrolophin), $C_{21}H_{13}N_5O_6$ (Formel II). Um die in der



II.

älteren Literatur sich findenden Unklarheiten über die Einwirkung von Salpetersäure auf Lophin zu beseitigen, sind verschiedene Versuchsreihen von uns ausgeführt worden, die meist Gemische lieferten, aus denen aber andererseits auch hervorgeht, daß man auf folgendem Wege ohne große Schwierigkeiten zu einem p-Trinitrolophin gelangt. Zu diesem Zwecke löst man 5 g Lophin in 25—30 ccm Salpetersäure (1,4), erwärmt die entstandene gelbe Lösung schwach, gibt langsam 35 ccm Salpetersäure (1,54) hinzu und erwärmt schließlich zur Entfernung von NO_2 noch 5—10 Minuten über freier Flamme. Beim langsamen Erkalten der Lösung scheidet sich nun die Trinitroverbindung in federbuschartig angeordneten Nädelchen ab. Während des Auskrystallisierens ist dauernd mit dem Mikroskope zu prüfen, daß außer den geschilderten Krystallen nicht auch blätterartige Krystalle auftreten, die nach den Nadeln auszukrystallisieren pflegen. Ehe die Blättchenbildung erfolgt, filtriert man rasch durch ein gewöhnliches Filter, bringt Krystalle samt Filter auf einen Tonteller, preßt sie gut ab und trocknet sie erst auf dem Wasserbade, dann an der Luft und schließlich im Schwefelsäureexsiccator. Bei raschem Arbeiten wird das Filter von der starken Salpetersäure nicht zerstört. Die Trinitroverbindung gewinnt man absolut frei von anhaftender Salpetersäure in schönen gelben Krystallen vom Schmp. 147°, die beim längeren Liegen einen Stich ins Orangegelbe bekommen. Die Trinitroverbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Essigäther, leicht löslich in warmem Eisessig, schwerer löslich in Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Trinitroderivat handelt.

I. 0,1140 g gaben 0,2450 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.
II. 0,1118 g „ 0,2401 g CO_2 „ 0,0324 g H_2O.
III. 0,1022 g „ 0,2193 g CO_2 „ 0,0281 g H_2O.
IV. 0,0932 g „ 13,5 ccm N bei 19° und 742 mm.
V. 0,0440 g „ 6,2 ccm N bei 16° „ 749 mm.

	Berechnet auf:		Gefunden:					
	Dinitro-	Trinitrolophin	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	65,27	58,46	58,63	58,59	58,54	—	—	%
H	3,65	3,04	3,16	3,24	3,08	—	—	„
N	14,51	16,24	—	—	—	16,53	16,40	„ .

Ein Versuch, die Nitrierungsflüssigkeit in Wasser zu gießen und das ausgefällte Nitroprodukt [1]) durch Krystallisation zu reinigen, gab nur Gemische von Nadeln und Blättchen, die bisher nicht zu trennen waren.

Verhalten des Trinitrolophins gegen Basen und Säuren. Beim 23 stündigen Erhitzen des Trinitroproduktes mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 240° war eine Aufspaltung des Glyoxalinringes nicht erfolgt; das Ausgangsmaterial konnte unverändert zurückerhalten werden; dagegen wird mit starker Lauge der genannte Ring aufgesprengt. Bereits Laurent (a. a. O.) hat ein Nitrolophin von nicht aufgeklärter Konstitution beschrieben, auch dessen Löslichkeit in kaustischem Kali ermittelt, scheint aber das aus einer solchen Lösung mit Säure gefällte Produkt für den unveränderten Nitrokörper zu halten. Als wir nun unser Trinitroderivat vom Schmp. 147° mit 25 prozentiger Alkalilauge bei gelinder Wärme behandelten, entstand eine braunrote Lösung, die beim mehrstündigen Erwärmen die Abspaltung von Ammoniak erkennen ließ. Beim Verdünnen mit Wasser blieb diese Lösung klar, zeigte dann bordeauxrote Farbe, lieferte mit Salzsäure ein gelbes Produkt, in dem eine

[1]) Ein einziges Mal, wo leider auf die Erhitzungszeit des Nitriergemisches nicht geachtet wurde, ist es gelungen, ein solches Gemisch zu trennen. Bei diesem Versuche wurde Lophin (3 g) in 30 ccm 25 prozent. HNO_3 mit 50 ccm HNO_3 (1,4) erhitzt, die Nitrierflüssigkeit in Wasser gegossen und das gelbe krystallinische Produkt mit Chloroform–Äthergemisch fraktioniert krystallisiert, wobei zunächst nadelförmige verschlungene Krystalle vom Schmp. 134°, beim längeren Stehen blätterartige Gebilde sich abschieden. Analyse der Verb. Schmp. 134°: 0,1430 g gaben 0,3068 g CO_2, 0,0410 g H_2O, entspr. 58,53% C und 3,21% H. Analyse der Verb. Schmp. 205°: 0,0772 g gaben 9,4 ccm N bei 15° und 754 mm, entspr. 14,32%.

In der hochschmelzenden Fraktion handelt es sich um eine Dinitroverbindung, in der bei 134° schmelzenden Fraktion um ein Trinitroderivat, das mit dem oben beschriebenen Trinitroderivat nicht identisch ist. Leider konnten trotz aller Bemühungen diese Nitroprodukte nicht wiedergewonnen werden.

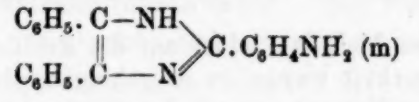
Säure vorlag, die aus einer warmen Lösung von wenig Aceton und viel Wasser in gelblichen, olivengrün schimmernden Blättchen vom Schmp. 238° erhalten wurde. Wie Schmelzpunkt und Analyse zeigen, handelt es sich um p-Nitrobenzoesäure, die neben NH_3 das ausschließliche Spaltungsprodukt des Trinitrolophins darstellt, wie durch einen quantitativen Versuch ermittelt wurde (fast 90% der Theorie wurden von dieser Säure bei der Spaltung isoliert).

0,1090 g gaben 0,2008 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,32	50,24 %
H	3,02	3,11 „ .

Außer der Menge der p-Nitrobenzoesäure wurde aber noch die Menge des bei der Spaltung entstehenden Ammoniaks quantitativ bestimmt, indem während des Spaltungsversuches von NH_3 befreite Luft durch das Erhitzungsgefäß gesaugt und das freigemachte Ammoniak in vorgelegter Salzsäure absorbiert wurde. Bei einem solchen Versuche wurden 0,0657 g NH_3 ermittelt, während für die angewandte Substanz sich die Menge des NH_3, die 2 Mol. entspricht, zu 0,0656 g berechnete. Es ist mithin dieses von uns durch Nitrieren von Lophin bereitete Trinitroderivat ein Triphenylglyoxalin, bei dem die drei Nitrogruppen in p-Stellung in den Phenylgruppen stehen.

α,β-Diphenyl-μ(m)-amidophenylglyoxalin (m-Amidolophin), $C_{21}H_{17}N_3$ (Formel III). Für diese von J. Tröger (a. a. O.)

III. 

schon beschriebene Verbindung ist die Ausbeute dadurch bis auf 90% gesteigert worden, daß an Stelle des früher angewandten Zinns jetzt Zinkstaub benutzt wurde. Als bestes Reduktionsverfahren hat sich das folgende bewährt. Zu einer Lösung von 5 g m-Nitrolophin in 100 ccm Eisessig und 40 ccm rauchender Salzsäure gibt man bei Wasserbadtemperatur in kleinen Anteilen (im ganzen etwa 12—18 g) Zinkstaub, bis die anfangs schwarzbraune Lösung fast farblos geworden ist, gießt diese Lösung dann in starke Natronlauge (20—30%), löst die durch Zinkhydroxyd noch verunreinigte Rohbase in 10 prozent. Salzsäure, setzt das Chlorhydrat dann mit starkem Ammoniak

um und reinigt die Base schließlich durch Krystallisieren aus verdünntem Alkohol. Man erhält sie auf diese Weise als weiße filzige Krystallmasse, die sich bei 280° bräunt und bei 295° schmilzt. Die Analyse bestätigt die Reinheit der Verbindung.

I. 0,1425 g gaben 0,4228 g CO_2 und 0,0721 g H_2O.
II. 0,1137 g „ 13,1 ccm N bei 21° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	80,99	80,94	— %
H	5,5	5,66	— „
N	13,51	—	13,43 „ .

Reduktionsversuche mit dem oben beschriebenen p-Trinitrolophin haben nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Zinn und Salzsäure und Zinnchlorür erwiesen sich als unbrauchbar, während die beim m-Nitrolophin angewandte Reduktionsmethode mit Zinkstaub in Eisessig–Salzsäurelösung zwar zunächst ein weißes Reduktionsprodukt ergab, das aber an der Luft sehr bald sich dunkel färbte und schließlich eine schwarze schmierige Masse lieferte, die zur weiteren Untersuchung nicht einlud.

Diazotierung des m-Amidolophins. In normaler Weise gelingt diese nicht, läßt sich aber erreichen, wenn man das Chlorhydrat, das sich aus der Lösung des Amidolophins (1 g) in Salzsäure (50 ccm 12,5 prozent.) nach dem Verdünnen mit Wasser (50 ccm) und Erkalten abscheidet, mit der berechneten Menge Natriumnitrit (0,3 g in 10 ccm Wasser) in einem gut verschlossenen Kolben auf 40—50° erwärmt und zeitweise schüttelt, bis die Diazotierung beendet, was in der Regel nach $^1/_4$—$^1/_2$ stündigem Erwärmen der Fall ist und durch Kupplungsversuche sich kontrollieren läßt. In dem Kork des Kolbens bringt man, um die Temperatur während des Diazotierens besser einhalten zu können, zweckmäßig ein Thermometer an und erwärmt im Wasserbade.

α,β-Diphenyl-μ(m)-oxyphenylglyoxalin (m-Oxylophin), $C_{21}H_{16}N_2O$. Diese von J. Tröger (a. a. O.) schon in unreinem Zustand beschriebene Verbindung bildet sich, wenn man die wie oben bereitete Diazoniumlösung auf 80—90° erwärmt. Sehr bald spaltet dann die klare Lösung Stickstoff ab und scheidet das Oxylophin in mehr oder minder reiner Form aus. Ein einziges Mal gelang es, die Oxyverbindung auf diese Weise

direkt krystallinisch zu erhalten, sonst mußte das braune amorphe Produkt wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisiert und gereinigt werden. In reinem Zustande bildet dieses Oxylophin feine weiße, prismatische Nädelchen, die bei 182° unter Zersetzung schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Chloroform, leichter löslich in Essigäther und Aceton.

I. 0,1318 g gaben 0,3897 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
II. 0,1110 g „ 8,4 ccm N bei 18° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	80,74	80,67	— %
H	5,16	5,25	— „
N	8,97	—	8,91 „ .

In nicht zu konzentrierter Natronlauge ist das Oxylophin beim Erwärmen mit brauner Farbe löslich; beim Erkalten scheidet diese Lösung eine braune flockige Masse ab, die scheinbar ein Zersetzungsprodukt darstellt, da die Abscheidung beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet. Die durch Filtrieren geklärte Lösung liefert beim Ansäuern das Oxylophin zurück.

Zu einer Benzoylverbindung dieses m-Oxylophins, $C_{28}H_{20}N_2O_2$, kommt man, wenn man die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid unter guter Kühlung längere Zeit schüttelt und das abgeschiedene Produkt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Zu Drusen angeordnete, bei 256° schmelzende Nädelchen.

0,1012 g gaben 6,1 ccm N bei 29° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,73	6,82 % .

Da die oben geschilderte Diazotierung unter abnormen Bedingungen ausgeführt wurde und der Eintritt und Fortschritt des Diazotierungsvorganges durch Kupplungsversuche ermittelt wurde, so haben wir derartige mit den beiden Naphtholen und mit Resorcin dargestellte Kupplungsprodukte auf ihre Zusammensetzung und Reinheit geprüft.

α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazoresorcin]-glyoxalin (Lophin-m-azoresorcin), $C_{27}H_{20}N_4O_2$, entsteht beim Eintragen einer aus m-Amidolophin bereiteten Diazoniumsalzlösung in eine mit Natriumacetat versetzte wäßrige Resorcinlösung. Das rotbraune amorphe Produkt ließ sich nicht krystallinisch er-

halten, es wurde durch Lösen in Alkali, Fällen mit Säure, Auswaschen durch Dekantation und Trocknen im Schwefelsäureexsiccator bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse vorbereitet. Es schmolz bei 222°, war in Alkohol löslich, in Chloroform, Äther, Essigäther und Eisessig schwer löslich.

0,1615 g gaben 18,2 ccm N bei 22° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96	13,02 %.

α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazo-β-naphthol]-glyoxalin (Lophin-m-azo-β-naphthol), $C_{31}H_{22}N_4O$, entsteht als blutrote amorphe Fällung, wenn man die aus m-Amidolophin bereitete Diazoniumsalzlösung in eine alkalische β-Naphthollösung einfließen läßt. Ganz feine blutrote Nädelchen erhält man aus verdünntem Alkohol, die bei 123° schemlzen.

0,0656 g gaben 6,7 ccm N bei 15° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,02	11,95 %.

α,β-Diphenyl-[μ(m)-phenylazo-α-naphthol]-glyoxalin, analog der β-Naphtholverbindung, aber schwieriger krystallinisch zu erhalten. Blutrote, naviculaartige Kryställchen vom Schmp. 194° kann man aus mit etwas Eisessig versetztem Alkohol gewinnen.

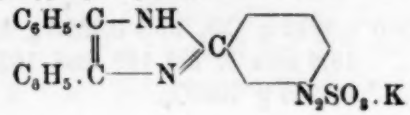
0,0792 g gaben 8,25 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,02	11,95 %.

Nachdem durch diese Kuppelungsprodukte die Diazotierbarkeit der m-ständigen Amidogruppe bewiesen war, ist weiterhin das Verhalten des Diazoniumsalzes gegen Alkalisulfit und gegen schweflige Säure studiert worden. Mit alkalisch gehaltener Sulfitlösung lieferte das Diazoniumsalz in Wasser sehr schwer lösliches Salz der Diazosulfosäure, mit neutraler Sulfitlösung oder mit wäßriger schwefliger Säure entstand die freie Diazosulfosäure und mit SO_2-Gas bildete sich unter N-Entwickelung die m-Lophinsulfosäure.

Kaliumdiazosulfonat des μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalins, $C_{21}H_{15}N_4SO_3K$ (siehe Formel IV). Läßt man die

IV.



Diazoniumsalzlösung in eine durch Kaliumcarbonat stets alkalisch gehaltene Kaliumsulfitlösung einfließen, so erhält man einen gelblichweißen Niederschlag, der beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit krystallinisch wird und ein aus weißen Nadeln bestehendes, in Wasser sehr schwer, in Alkohol hingegen leicht lösliches Salz liefert. Zur Analyse diente das durch Dekantation gut ausgewaschene und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz.

I. 0,1103 g gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0216 g K_2SO_4.
II. 0,1852 g „ beim Verbrennen unter Zusatz von $PbCrO_4$ 20,5 ccm N bei 22° und 757 mm.
III. 0,2316 g gaben 0,1211 g $BaSO_4$.

	Berechnet auf:	Gefunden: I.	II.	III.	
N	12,64	—	12,74	—	%
K	8,8	8,82	—	—	„
S	7,25	—	—	7,18	„ .

Nicht bloß in Alkohol, sondern auch in Eisessig löst sich das Kaliumsalz. Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr erhitzt, wird die Sulfonsäuregruppe als Schwefelsäure abgespalten. Auffallend ist entschieden die Schwerlöslichkeit dieses Kaliumsalzes in Wasser, eine Erscheinung, die auch das Natriumsalz zeigt.

Natriumdiazosulfonat des μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalins, $C_{21}H_{15}N_4SO_3Na$, analog dem Kaliumsalz bereitet, bildet es eine weiße, in Alkohol lösliche, in Wasser schwerlösliche Fällung.

I. 0,2071 g gaben 0,0347 g Na_2SO_4.
II. 0,2853 g „ 0,1514 g $BaSO_4$.

	Berechnet auf:	Gefunden: I.	II.	
Na	5,39	5,42	—	%
S	7,53	—	7,31	„ .

Diazosulfosäure des μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalins, $C_{21}H_{16}N_4SO_3$, bildet sich als gelblichweiße Fällung, wenn man eine gesättigte wäßrige Lösung von schwefliger Säure zu der Diazoniumsalzlösung gibt.

I. 0,1422 g gaben 0,3245 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.
II. 0,1638 g „ 18,8 ccm N bei 16° und 762 mm.
III. 0,2164 g „ 0,1249 g $BaSO_4$.

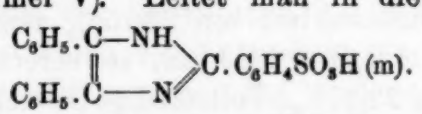
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	62,35	62,26	—	— %
H	3,99	4,12	—	— „
N	13,86	—	13,6	— „
S	7,93	—	—	7,91 „ .

Zu derselben Verbindung gelangt man, wenn man zu einer neutralen Lösung von Kaliumsulfit die sauer reagierende Diazoniumsalzlösung fließen läßt. Die gelblichweiße Fällung ist löslich in Alkohol, leichter löslich in Aceton, ziemlich schwerlöslich in Äther, Chloroform und Wasser. Zur Reinigung löst man die Fällung in Alkohol, fällt von neuem mit Wasser und trocknet erst an der Luft, dann im Exsiccator. Die Analyse zeigt, daß hier die gleiche Verbindung vorliegt, wie die mit wäßriger schwefliger Säure entstandene.

I. 0,1268 g gaben 0,2896 g CO_2 und 0,0461 g H_2O.
II. 0,1562 g „ 18 ccm N bei 17° und 761 mm.
III. 0,2519 g „ 0,1445 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	62,35	62,31	—	— %
H	3,99	4,07	—	— „
N	13,86	—	13,58	— „
S	7,93	—	—	7,88 „ .

Sulfosäure des μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalins, $C_{21}H_{16}N_2SO_3$ (Formel V). Leitet man in die Diazoniumsalz-

V. 

lösung SO_2-Gas ein, so tritt sehr bald Trübung und schließlich die Abscheidung eines gelblichweißen Produktes ein. Daß bei diesem Vorgang der Diazostickstoff entweicht, kann man beobachten, wenn man das SO_2-Gas langsam einleitet. Zum Unterschied von der Diazosulfosäure ist die Sulfosäure in Wasser leichter löslich, kommt aber aus der wäßrigen Lösung wieder amorph zur Abscheidung. Zur Analyse wurde das amorphe Produkt gut ausgewaschen und erst an der Luft, schließlich im Exsiccator getrocknet. Löslich ist die Verbindung in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Chloroform.

I. 0,1348 g gaben 0,3308 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.
II. 0,1364 g „ 8,7 ccm N bei 21° und 756 mm.
III. 0,1878 g „ 0,1154 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	67,0	66,92	—	— %
H	4,28	4,43	—	— „
N	7,45	—	7,35	— „
S	8,52	—	—	8,43 „ .

Ein Versuch, von der Diazosulfosäure durch Abspaltung des Diazostickstoffs zur Sulfosäure zu gelangen, verlief nicht in diesem Sinne, sondern gab Stickstoff, Schwefelsäure und Lophin. Die Abspaltung des Diazostickstoffs erfolgte beim Erhitzen mit 10prozentiger Salzsäure, sie wurde quantitativ ausgeführt und der Stickstoff volumetrisch bestimmt. 0,1204 g gaben 6,8 ccm N bei 13° und 751 mm, entspr. 6,66 % (Theorie 6,93 %). Die abgespaltene Schwefelsäure wurde nur qualitativ und das Lophin nach dem Reinigen durch seinen Schmelzpunkt identifiziert.

Einwirkung von Jodmethyl auf m-Amidolophin in methylalkoholischer Lösung. Man gelangt hierbei zu der schon von J. Tröger (a. a. O.) beschriebenen Verbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ in der erwähnten Weise. Die bereits früher auf Grund von Jod- und Wasserbestimmung ermittelte Formel konnte durch eine vollständige Elementaranalyse bestätigt werden. Aus Methylalkohol krystallisierte die Verbindung in rotbraunen glänzenden, bei 95° schmelzenden Blättchen, die bei 105° einen Gewichtsverlust von 23,15 % zeigten. Nimmt man Abspaltung von $1\,H_2O + 1\,HJ$ an, so berechnet sich ein Gewichtsverlust von 23,27 %. Vollständige Gewichtskonstanz wurde aber erst erreicht, als zum Schluß die Temperatur schließlich bis auf 110° erhöht wurde.

I. 0,3026 g gaben 0,5095 g CO_2 und 0,1234 g H_2O.
II. 0,1298 g „ 0,0974 g AgJ.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	45,93	45,92	— %
H	4,34	4,53	— „
J	40,47	—	40,56 „ .

Einwirkung von 3 Mol. Jodmethyl und 3 Mol. KOH auf 1 Mol. m-Amidolophin in methylalkoholischer Lösung. Um über die Natur der beiden in der Verbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ enthaltenen Jodatome Aufschluß zu erhalten,

beabsichtigten wir, das m-Amidolophin erst zu methylieren und auf die methylierte Verbindung CH_3J einwirken zu lassen. Als wir zu diesem Zwecke die Amidoverbindung in der in der Überschrift angedeuteten Weise im Rohr 5 Stunden im Wasserbade erhitzten, ergab sich eine dunkelbraune Lösung, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen schmierigen Rückstand lieferte. Digeriert man letzteren in der Kälte mit Wasser, so nimmt letzteres saure Reaktion an und der in Wasser unlösliche Teil, aus Methylalkohol krystallisiert, gibt jodhaltige, braune glänzende Blättchen, deren Farbe etwas heller ist als die der oben beschriebenen Jodverbindung. Als Schmelzpunkt wurde 159/160° ermittelt, für die unitäre Formel $C_{24}H_{25}N_3J_2 + 3H_2O$. Diese neue, gleichfalls jodhaltige Verbindung würde sich somit von der obigen Jodverbindung nur um ein Plus von 2 Mol. H_2O unterscheiden.

I. 0,0978 g gaben 0,1560 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
II. 0,1490 g „ 0,2370 g CO_2.
III. 0,2212 g „ 0,1560 g AgJ.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3J_2 + 3H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	43,44	43,50	43,38	—	%
H	4,71	4,83	—	—	„
J	38,27	—	—	38,12	„ .

Die Frage nach der Konstitution der erstgenannten Jodverbindung ist also durch die Anwendung von Jodmethyl und KOH nicht vereinfacht worden. Bei Anwendung von 3 Mol. CH_3J und der für 3Na berechneten Menge Natriummethylat wurde dasselbe Produkt vom Schmp. 159/160° wie bei Anwendung von KOH erhalten. Die Analyse I stammte von diesem Produkte. Daß der Abdampfrückstand beim Aufnehmen mit Wasser letzterem eine saure Reaktion erteilt, rührt nicht von einer etwaigen Verunreinigung her, sondern trifft auch für die analysenreinen Krystalle zu. Diese saure Reaktion tritt in noch stärkerem Maße auf, wenn man den nachstehend beschriebenen Chlorkörper mit Wasser behandelt.

Umsetzung der Verbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ mit Chlorsilber. Die Vermutung, daß die mit Wasser bei der Jodverbindung auftretende saure Reaktion vielleicht dadurch zu erklären ist, daß eines der beiden Jodatome leichter reak-

tionsfähig ist, ließ uns die Einwirkung von Chlorsilber auf die Jodverbindung untersuchen. Als wir die Jodverbindung vom Schmp. 95° in methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als der für 2 Jod berechneten Menge AgCl unter häufigem Schütteln im Kölbchen mit Steigrohr im Wasserbade erwärmten, schied das Filtrat vom Jodsilber eine der Jodverbindung analoge Chlorverbindung, $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$, in weißen Nädelchen ab, die bei 249° schmolzen und deren Analyse zeigt, daß beide Jodatome durch Chloratome ersetzt sind.

I. 0,1967 g gaben nach Dennstedt 0,4662 g CO_2, 0,1080 g H_2O und 0,1271 g AgCl.

II. 0,1204 g gaben nach Dennstedt 0,2856 g CO_2, 0,0674 g H_2O und 0,0778 g AgCl.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	64,73	64,64	64,69 %
H	6,11	6,10	6,22 „
Cl	15,96	15,99	15,99 „ .

Als diese chlorhaltige Verbindung zwecks Bestimmung des in der vorgenannten Formel angenommenen Wassers auf 105° erhitzt wurde, trat eine weitgehende Zersetzung derselben ein. Die bei der obigen Jodverbindung und der vorliegenden Chlorverbindung bei Einwirkung von kaltem Wasser auftretende saure Reaktion läßt eine hydrolytische Spaltung vermuten. Es lag daher der Gedanke nahe, die bei einer solchen Spaltung freiwerdende Säure quantitativ zu bestimmen. Ein Vorversuch lehrte, daß die chlorhaltige Verbindung beim Erhitzen mit Wasser letzterem stark saure Reaktion erteilte. Um die entstandene Salzsäure quantitativ abblasen zu können, wurde die Wasserdampfdestillation nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Hierbei ergab sich, daß von den beiden in der Chlorverbindung enthaltenen Chloratomen nur eines in lockerer Form sich befindet und mit Wasser HCl liefert.

0,1310 g gaben 0,0422 g AgCl.

Berechnet auf $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$ für ein abgespaltenes Cl:	Gefunden:
7,97	7,96 % .

In dem Destillationsrückstande hatten sich beim längeren Stehen sehr schön ausgebildete Krystalle abgeschieden, die in

Wasser löslich waren und ein Sulfat darzustellen scheinen, die aber vorläufig noch nicht weiter untersucht wurden.

Hydrolytische Spaltung der Jodverbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$. Suspendiert man die Jodverbindung in Wasser und Schwefelsäure und erhitzt unter gleichzeitigem Aspirieren, indem man die abgespaltene HJ in vorgelegter Silbernitratlösung absorbiert, so verschwindet die Jodverbindung bis auf geringe Mengen eines sich bildenden braunen Harzes und die Analyse zeigt, daß von den beiden anwesenden Jodatomen nur eines als HJ abgespalten worden ist.

1,0566 g gaben 0,3929 g AgJ = 0,2124 g J.

Berechnet auf $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$	Gefunden:
für ein abgespaltenes J: 20,33	20,10 %.

Läßt man bei vorgenanntem Versuche den Zusatz der Schwefelsäure weg, so geht gleichfalls 1 Mol. HJ über, aber es ist schwierig, diese Menge quantitativ zu ermitteln, da bei zu langem Erhitzen die Jodwasserstoffsäure dissoziiert. Setzt man hingegen außer der Schwefelsäure noch Eisenchlorid zu, so werden beide Jodatome aus der Jodverbindung frei gemacht und nur bei sehr langem Erhitzen unter dauerndem Aspirieren gelingt es, das Jod quantitativ in eine vorgelegte Jodkaliumlösung überzutreiben.

0,2657 g gaben 0,1066 g J (entspr. 8,4 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$).

Berechnet auf $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$	Gefunden:
für zwei abgespaltene J: 40,47	40,12 %.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Jodverbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$. Bei diesem Vorgang bilden sich zwei verschiedene Produkte, ein niedrig schmelzendes (Schmp. 87°) und ein höher schmelzendes (Schmp. 152/153°). Neben diesen beiden faßbaren Produkten beobachtet man am Geruch das Auftreten eines aminartig riechenden Körpers, der bisher nicht gefaßt werden konnte. Wendet man bei der Umsetzung die berechnete Menge Ag_2O an, so ist die bei 87° schmelzende Verbindung Hauptprodukt, die höher schmelzende Verbindung tritt dann entweder nicht oder nur in untergeordneter Menge auf. Bei Anwendung von Silberoxydüberschuß, der deswegen gewählt wurde, weil die Entjodung trotz langen Erhitzens zu langsam fortschritt, wurde die höher schmelzende

Verbindung zum Hauptprodukt und die nieder schmelzende Verbindung entstand nur in geringer Menge, während Silberspiegelbildung auf eine Oxydation schließen ließ. Gibt man zu der methylalkoholischen Lösung der Jodverbindung frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Silberoxyd (in geringem Überschuß), so tritt nach 3—4 stündigem Erhitzen der braunen Lösung auf dem Wasserbade vollständige Entfärbung ein und das Silberoxyd ist in Jodsilber umgewandelt. Hin und wieder kommt es hierbei, besonders bei Anwendung eines größeren Überschusses an Ag_2O, vor, daß die Lösung deswegen nicht entfärbt, weil vermutlich kolloidal gelöstes Silber auftritt, wofür auch in solchen Fällen das gleichzeitige Auftreten eines Silberspiegels spricht. Trennt man für den Fall, daß die alkoholische Lösung klar ist, das gebildete Jodsilber durch Filtration, so erhält man beim Einengen des Filtrats eine weiße Krystallmasse, die sich in Alkohol mit stark alkalischer Reaktion löst und am besten aus sehr wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Man gewinnt so weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 87°, die in Wasser und Alkohol mit stark alkalischer Reaktion sehr leicht löslich sind, und zwar in ersterem Lösungsmittel noch leichter als in letzterem.

I. 0,1210 g gaben 0,2750 g CO_2 und 0,0797 g H_2O.
II. 0,1914 g „ 0,4346 g CO_2 „ 0,1417 g H_2O.
III. 0,1492 g „ 0,3396 g CO_2.
IV. 0,0712 g „ 8,4 ccm N bei 21° und 756 mm.

	Berechnet für		Gefunden:				
	$C_{10}H_{16}N_2O_2$:	$C_{10}H_{14}N_2O_2$:	I.	II.	III.	IV.	
C	61,2	61,9	61,99	61,93	62,08	—	%
H	8,2	7,2	7,32	8,23	—	—	„
N	14,3	14,4	—	—	—	13,62	„ .

Platinsalz der Base vom Schmp. 87°. Das in der üblichen Weise dargestellte Platinsalz bildete nach dem Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure goldglänzende Blättchen.

I. 0,0502 g gaben 0,0124 g Pt, entspr. 24,7 % Pt.
II. 0,0998 g „ 0,0247 g Pt, „ 24,74 „ Pt.

Unter Zugrundelegung dieser Platinwerte berechnet sich für das Mol.-Gewicht des Pt-Salzes der Wert 790 und hieraus für das Mol.-Gewicht der Base ein etwa um 190 liegender

Wert. Für die Formel $C_{10}H_{16}N_2O_2$ ist das Mol.-Gewicht 196, für die Formel $C_{10}H_{14}N_2O_2$ 194.

Wenn auch in den mitgeteilten Analysen der Base die H-Bestimmungen und auch die N-Bestimmung keine einwandfreien Werte lieferten, so ist doch aus dem C-Gehalte und der Analyse des Platinsalzes deutlich zu ersehen, daß es sich in der Base vom Schmp. 87° nicht um eine der Jodverbindung entsprechende quaternäre Ammoniumbase handeln kann, sondern höchstens um ein Aufspaltungsprodukt derselben. Daß in der obigen Base eine ähnliche Verbindung vorliegt, wie sie von O. Fischer (vgl. Einleitung) aus dem Dimethyllophoniumjodid erhalten worden ist, darf man nicht erwarten, da genannter Autor sein Jodid nicht mit Ag_2O, sondern mit Natrium in absolutem Alkohol, also auf dem Wege der Reduktion aufspaltet. Nach den gefundenen Analysenwerten ist es sicher nicht der Benzilrest, sondern höchstwahrscheinlich der in μ-Stellung sich findende Rest $\geqslant C.C_6H_4N<$, der mit den beiden N-Atomen des Glyoxalinringes Veranlassung zur Bildung der oben beschriebenen Base gegeben hat. Auf eine Formel $OH(CH_3)_3NC_6H_4CONH_2$ würden z. B. die gefundenen Werte passen. Um dieser Formel gerecht zu werden, müßte man annehmen, daß die in μ-Stellung befindliche Amidogruppe in ein quaternäres Ammoniumjodid übergegangen wäre und diese bei Einwirkung von Silberoxyd eine quaternäre Ammoniumbase geliefert hätte. Von den beiden am μ-C sitzenden N-Atomen ist bei der Spaltung das eine eliminiert, durch O ersetzt und dies hat Veranlassung zur Entstehung der $CONH_2$-Gruppe gegeben. Versuche, die bezweckten jenes Amid in das bereits bekannte Anhydrid einer von der m-Amidobenzoesäure sich ableitenden quaternären Ammoniumbase $COOH.C_6H_4N(CH_3)_3OH$ überzuführen, sind bisher erfolglos gewesen. Daß beim Kochen der Base vom Schmp. 87° mit Natronlauge flüchtige basische Bestandteile entstehen, ist unzweifelhaft, welcher Natur sie hingegen sind, hat bisher noch nicht festgestellt werden können.

Bei einer neuen Versuchsreihe, bei der größere Mengen des Jodkörpers $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ (8 g) mit Ag_2O in größerem Überschusse deshalb behandelt wurden, weil die Entjodung zu langsam vor sich ging, resultierte nach vollendeter Umsetzung eine durch eine kolloidale Silberverbindung braun gefärbte

Lösung unter gleichzeitiger starker Silberspiegelbildung. Um aus dieser gefärbten Lösung nach Abfiltrieren des AgJ und Ag_2O die Base zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, das gebildete Chlorsilber durch Filtrieren getrennt, das Filtrat dann weiter eingeengt und die Base durch 25prozent. Ammoniak gefällt. Diese Fällung wird nach dem Sammeln und Trocknen aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert, beim Krystallisieren scheidet sich erst in ganz geringer Menge die oben erwähnte Base vom Schmp. 87°, schließlich die bei 152/153° schmelzende Base aus. Die letztere krystallisiert je nach den Konzentrationsbedingungen in weißen Blättchen oder Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind. Sie liefert ein goldglänzendes, in Blättchen krystallisierendes Pt-Salz, für das die Analyse 25,02 bzw. 25,14% Pt ergab. Aus diesem Pt-Gehalt würde sich für das Molekül der Base etwa 183 berechnen. Hiermit sind aber die bisher gefundenen Werte der ziemlich schwierig auszuführenden Elementaranalyse nicht in Einklang zu bringen, die sowohl mit der lufttrockenen als auch mit der im Schwefelsäureexsiccator getrockneten Substanz ausgeführt sind und für C = 69,6, 69,52 und 69,68%, für H = 6,49, 6,58 und 6,40% ergaben. Es sei hierbei nicht verschwiegen, daß mit derselben Substanz anfangs, besonders nach dem Dennstedtverfahren, für C bedeutend niedere Werte gefunden worden sind. Weitere Versuche müssen auch hier noch aufklärend wirken.

Zum Schluß sei noch die Gewinnung einer Verbindung erwähnt, die bei Einwirkung von Benzylchlorid auf m-Amidolophin entsteht.

Verbindung des m-Amidolophins mit Benzylchlorid, $C_{42}H_{37}N_3Cl_2$. Diese drei Benzylgruppen und zwei Chloratome enthaltende Verbindung ist wahrscheinlich der obigen Jodmethylverbindung des m-Amidolophins analog zusammengesetzt und entsteht, wenn man m-Amidolophin (3 g) mit überschüssigem Benzylchlorid (6 g) und Alkohol im Rohr 8 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich beim Erhitzen braun und liefert nach vollendeter Umsetzung und dem Erkalten ein festes Produkt. Nach dem Absaugen, aus Alkohol krystallisiert, erhält man große weiße Nadeln vom Schmp. 172°.

I. 0,1784 g gaben 0,5038 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.
II. 0,1392 g „ 0,0606 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	77,04	77,02	— %
H	5,70	5,88	— „
Cl	10,83	—	10,77 „ .

Es ist anzunehmen, daß die drei Benzylgruppen mit der NH_2-Gruppe in Reaktion getreten sind und Veranlassung zur Bildung eines quaternären Ammoniumchlorids gegeben haben. Für das zweite Chloratom ist durch weitere Versuche noch festzustellen, ob es als HCl-Mol. angelagert oder für ein H-Atom in das Gesamtmolekül der Verbindung eingetreten ist.

Berichtigung.

Von

J. Tröger und **E. Dunker.**

(Eingegangen am 25. März 1925.)

In unserer in diesem Journal **109**, S. 88—123 veröffentlichten Arbeit ist durch ein Versehen die Analyse des p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkins unter die Analyse des Platinsalzes zu stehen gekommen. Auf S. 120 muß vor dem Absatz „Chlorhydrat“ zu stehen kommen:

0,1003 g gaben 0,2710 g CO_2 und 0,0562 g H_2O. Darunter:

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
C	78,31	73,75	73,69 %
H	5,88	6,19	6,22 „ .

Auf S. 121 ist das Genannte zu streichen und bei der Analyse des Pt-Salzes zu setzen:

0,1003 g gaben 0,0190 g Pt.

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden: I.	II.
Pt	19,67	18,98	18,93	18,94 % .

Der Irrtum ist dadurch entstanden, daß in beiden Fällen durch einen Zufall die gleiche Substanzmenge zur Analyse diente.